

1774
Patent

Dkt. 2271/66828

S.N. 10/085,841

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

RECEIVED

OCT 20 2003

TC 1700

Application of : Kazumi SUZUKI et al.

Serial No. : 10/085,841

Group Art Unit: 1774

Date Filed : February 26, 2002

Examiner: Bruce H. Hess

For : **REVERSIBLE THERMOSENSITIVE RECORDING MEDIUM AND
IMAGE PROCESSING METHOD USING THE SAME**

1185 Avenue of the Americas
New York, N.Y. 10036

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Sir:

Applicants hereby transmit a certified copy of the Japanese priority application JP 2001-050298, filed February 26, 2001, and hereby claims priority under 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,

RICHARD F. JAWORSKI

Registration No. 33,515

Attorney for Applicants

Cooper & Dunham LLP

Tel.: (212) 278-0400

I hereby certify that this paper is being deposited
this date with the U.S. Postal Service as first class
mail addressed to: Commissioner for Patents, P.O.
Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Richard F. Jaworski
Reg. No. 33,515

Date

Oct. 13, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-050298

出 願 人

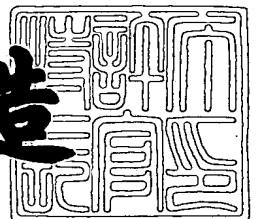
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3103026

【書類名】 特許願

【整理番号】 0100178

【提出日】 平成13年 2月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明の名称】 可逆性感熱記録媒体及びその画像処理方法

【請求項の数】 22

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 鈴木 一己

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 堀田 吉彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 諸星 邦親

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 杉山 信好

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 三瓶 哲

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100105681

 【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 039653

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可逆性感熱記録媒体及びその画像処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも第 2 の特定温度以上で、第 2 の特定温度よりも高い第 3 の特定温度以下に加熱した後、第 2 の特定温度より低く常温より高い第 1 の特定温度以下まで冷却することで第 1 の色の状態となり、第 3 の特定温度よりも高い第 4 の特定温度以上に加熱した後、第 1 の特定温度以下にすることで第 2 の色の状態となる可逆性感熱記録層と表面粗さ（ R_z ）が $1.2\mu m$ 以上の保護層を設けた可逆性感熱記録媒体であって、該保護層中に融点が第 1 の特定温度以上第 2 の特定温度以下である滑剤を少なくとも 1 種含有していることを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【請求項 2】 該保護層が、架橋されていることを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項 3】 該滑剤の粒径が、保護層膜厚以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項 4】 該滑剤の保護層への含有率（％）が、 0.1 以上 10.0 未満であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項 5】 該保護層中に吸油量 $20ml/100g$ 以上のフィラーが含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項 6】 前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録面側表面の表面粗さ（ R_z ）が、 $5.0\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項 7】 前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録面側表面の表面粗さ（ R_z ）が、 $1.5\mu m$ 以上 $5.0\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項 8】 前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録面側表面の表面粗さ比（ S_m/R_z ）が、 30 以上 120 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至

7の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項9】 前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録面側表面のJ I S K 5 4 0 0 - 1 9 9 0法に基づく塗膜強度が、F以上であることを特徴とする請求項1乃至8の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項10】 支持体、可逆性感熱記録層、中間層、保護層が、順次積層されていることを特徴とする請求項1乃至9の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項11】 前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録層及び感熱記録層上にある全ての層の樹脂母材が、架橋性樹脂であることを特徴とする請求項1乃至10の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項12】 前記可逆性感熱記録媒体の少なくとも1つの層に少なくとも1種類のフィラーが含まれていることを特徴とする請求項1乃至11の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項13】 前記可逆性感熱記録媒体に含まれるフィラーが、無機フィラーであることを特徴とする請求項12に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項14】 情報記憶部を設けたことを特徴とする請求項1乃至13の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項15】 前記情報記憶部が磁気記録層、磁気ストライプ、I Cメモリー、光メモリーの何れか少なくとも1種であり、媒体の1部に設けたことを特徴とする請求項14に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項16】 2種類以上のシートを貼り合わせた支持体が用いられることを特徴とする請求項1乃至15の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項17】 少なくとも請求項1乃至13の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体を有する可逆性感熱記録部と、支持体と接着剤層若しくは粘着剤層からなり、この順で積層することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【請求項18】 不可逆な情報が予め可逆性感熱記録面側表面、裏面の何れか若しくは両面に印刷してあることを特徴とする請求項1乃至17の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項19】 少なくとも請求項1乃至18の何れか1に記載の可逆性感

熱記録媒体を、ポイントカード、プリペイドカード、診察券、入場券、定期券の何れかとして使用できることを特徴とする可逆性感熱記録媒体の使用方法。

【請求項 2 0】 請求項 1 乃至 1 8 の何れか 1 に記載の可逆性感熱記録媒体を、加熱により画像形成及び／または画像消去することを特徴とする可逆性感熱記録媒体の画像形成方法。

【請求項 2 1】 印字手段としてサーマルヘッドを用いることを特徴とする請求項 2 0 に記載の可逆性感熱記録媒体の画像形成方法。

【請求項 2 2】 消去手段としてサーマルヘッド、セラミックヒーター、ヒートロール、ホットスタンプ、ヒートブロックの少なくとも 1 種を用いて行なうことを特徴とする請求項 2 0 に記載の可逆性感熱記録媒体の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可逆性感熱記録媒体に関し、詳しくは、主として感熱層（記録層）の温度による可逆的な透明度又は色調変化を利用して、情報の書き込み及び消去を繰り返し行なうことのできる可逆性感熱記録材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、一時的な画像形成（情報の書き込み）が行なえ、不要となった時にはその画像の消去（情報の消去）ができるようにした可逆性感熱記録材料が注目されている。その代表的なものとしては、ガラス転移温度（ T_g ）が $50 \sim 60^\circ\text{C}$ から 80°C 未満である低ガラス転移温度の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のような樹脂母材中に高級脂肪酸のような有機低分子物質を分散した可逆性感熱記録材料が知られている（特開昭 5 4 - 1 1 9 3 7 7 号公報、特開昭 5 5 - 1 5 4 1 9 8 号公報等に記載）。

【 0 0 0 3 】

また、電子供与性呈色性化合物（以下、発色剤またはロイコ染料ともいう）と電子受容性化合物（以下、顕色剤ともいう）との間の発色反応を利用した感熱記録材料において、顕色剤として長鎖脂肪族炭化水素基を持つ有機リン酸化合物、

脂肪族カルボン酸化合物またはフェノール化合物を用い、これと発色剤であるロイコ染料と組み合わせることによって、発色と消色を加熱冷却条件により容易に行なわせることができ、しかもその発色状態と消色状態を常温において安定に保持させることが可能であり、その上、発色と消色を安定して繰り返すことが可能な可逆性感熱発色組成物、およびこれを記録層に用いた可逆性感熱記録媒体（特開平5-124360号公報に記載）が知られている。その後、長鎖脂肪族炭化水素基を持つフェノール化合物について特定の構造の使用が提案されている（特開平6-210954号公報に記載）。

【0004】

以上述べたように、発色・消色を繰り返すことが可能な可逆性感熱記録媒体が種々提案されてきたが、実使用条件下で繰り返して印字・消去を行なうと、印字跳びや消え残りが生じ、発色・消色特性を十分に発揮できる可逆性感熱記録媒体は得られていなかった。これは、サーマルヘッド、ヒートブロック等の熱印可ヘッドと記録媒体表面のヘッドマッチング性の不足によるスティッキングなどにより記録媒体に均一な熱印可がなされないため、さらに、熱印可時に熱印可ヘッドと可逆性感熱記録媒体表面に介在する空気のギャップが均一な熱印可を妨げているためである。

【0005】

このような記録媒体の問題に対し、特開昭63-221087号公報において、シリコン樹脂、シリコンゴムなどのオーバーコート層を設けて表面の摩擦係数を小さくすることが提案されたが、このオーバーコート層は感熱記録層との接着性が不十分なため、繰り返しの機械的作業により剥がれ、画像が劣化する問題があった。さらに、保護層にホスファゼン樹脂、シリコーン樹脂を含有させ耐擦傷性の向上し摩擦係数の低下させることが特開平5-092658号公報、特開昭63-317385号公報等、滑剤として長鎖脂肪酸およびそのアルキルエステル、長鎖二塩基脂肪酸およびそのアルキルエステルを含有することが特開平5-092658号公報に記載されている。しかしいずれの可逆性感熱記録媒体も、高温印可時のヘッドマッチング性が不十分であり、数回の繰り返し印字消去において層の破壊が発生して均一な印字消去が行なえなくなる問題は解消されなかつ

た。

また、特開平8-156410号公報には、特定の光沢度及び表面粗さの保護層を設けることによってヘッドマッチング性の向上が提案され繰り返し印字消去における層の破壊は緩和されたが、熱印可時に熱印可ヘッドと可逆性感熱記録媒体表面に介在する空気のギャップが大きくなり均一な熱印可ができず、特に温度範囲が特定される消去時に消え残りが発生しやすくなると問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、サーマルヘッドマッチング性に優れ、消去残りが少なく安定した消去性を実現し、且つ保存性に優れた可逆性感熱記録媒体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために検討を行なった結果、消去時の熱印可ヘッドと媒体表面の間に介在する空気層をなくし、熱伝導性を高めることで均一なエネルギー印可が可能となり、消去性が向上し、更に高温加熱時のみに表面の滑性を上げることでサーマルヘッドマッチング性、保存性にも優れた可逆性感熱記録媒体が得られることを見出した。

【0008】

すなわち、上記課題は、本発明の（１）「支持体上に少なくとも第２の特定温度以上で、第２の特定温度よりも高い第３の特定温度以下に加熱した後、第２の特定温度より低く常温より高い第１の特定温度以下まで冷却することで第１の色の状態となり、第３の特定温度よりも高い第４の特定温度以上に加熱した後、第１の特定温度以下にすることで第２の色の状態となる可逆性感熱記録層と表面粗さ（ R_z ）が $1.2\mu\text{m}$ 以上の保護層を設けた可逆性感熱記録媒体であって、該保護層中に融点が第１の特定温度以上第２の特定温度以下である滑剤を少なくとも１種含有していることを特徴とする可逆性感熱記録媒体」、（２）「該保護層が、架橋されていることを特徴とする前記第（１）項に記載の可逆性感熱記録媒体」、（３）「該滑剤の粒径が、保護層膜厚以下であることを特徴とする前記第

(1) 項又は第(2)項に記載の可逆性感熱記録媒体」、(4)「該滑剤の保護層への含有率(%)が、0.1以上10.0未満であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(5)「該保護層中に吸油量20ml/100g以上のフィラーが含有されていることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(6)「前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録面側表面の表面粗さ(Rz)が、5.0μm以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(7)「前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録面側表面の表面粗さ(Rz)が、1.5μm以上5.0μm以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(6)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(8)「前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録面側表面の表面粗さ比(Sm/Rz)が、30以上120以下であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(7)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(9)「前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録面側表面のJIS K5400-1990法に基づく塗膜強度が、F以上であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(8)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(10)「支持体、可逆性感熱記録層、中間層、保護層が、順次積層されていることを特徴とする前記第(1)項乃至第(9)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(11)「前記可逆性感熱記録媒体の可逆性感熱記録層及び感熱記録層上にある全ての層の樹脂母材が、架橋性樹脂であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(10)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(12)「前記可逆性感熱記録媒体の少なくとも1つの層に少なくとも1種類のフィラーが含まれていることを特徴とする前記第(1)項乃至第(11)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(13)「前記可逆性感熱記録媒体に含まれるフィラーが、無機フィラーであることを特徴とする前記第(12)項に記載の可逆性感熱記録媒体」、(14)「情報記憶部を設けたことを特徴とする前記第(1)項乃至第(13)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(15)「前記情報記憶部が磁気記録層、磁気ストライプ、ICメモリー、光メモリーの何れか少なくとも1種であり、媒体の1部に設けたことを特徴とする前記第(14)項に記載の可逆性感熱

記録媒体」、(16)「2種類以上のシートを貼り合わせた支持体が用いられることを特徴とする前記第(1)項乃至第(15)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」、(17)「少なくとも前記第(1)項乃至第(13)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体を有する可逆性感熱記録部と、支持体と接着剤層若しくは粘着剤層からなり、この順で積層することを特徴とする可逆性感熱記録媒体」、(18)「不可逆な情報が予め可逆性感熱記録面側表面、裏面の何れか若しくは両面に印刷してあることを特徴とする前記第(1)項乃至第(17)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体」によって達成できる。

【0009】

また、上記課題は、本発明の(19)「少なくとも前記第(1)項乃至第(18)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体を、ポイントカード、プリペイドカード、診察券、入場券、定期券の何れかとして使用できることを特徴とする可逆性感熱記録媒体の使用方法」によって達成される。

【0010】

また、上記課題は、本発明の(20)「前記第(1)項乃至第(18)項の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体を、加熱により画像形成及び／または画像消去することを特徴とする可逆性感熱記録媒体の画像形成方法」、(21)「印字手段としてサーマルヘッドを用いることを特徴とする前記第(20)項に記載の可逆性感熱記録媒体の画像形成方法」、(22)「消去手段としてサーマルヘッド、セラミックヒーター、ヒートロール、ホットスタンプ、ヒートブロックの少なくとも1種を用いて行なうことを特徴とする前記第(20)項に記載の可逆性感熱記録媒体の画像形成方法」によって達成される。

【0011】

本発明の感熱記録媒体は、温度変化によって目に見える変化を可逆的に起こす材料である。目に見える変化は色の状態の変化と形状の変化に分けられるが、本発明では主に色の状態の変化をおこす材料を使用する。色の状態の変化には、光学的な透過率、反射率、吸収波長、散乱度などの変化があり、実際の可逆性感熱記録材料はこれらの変化の組み合わせで情報の表示を行なっている。より具体的には、熱により透明度や色調が可逆的に変化するものならばどのようなものでも

よいが、例えば常温より温度変化によって目に見える変化を可逆的に起こす材料である。目に見える変化は色の状態の変化と形状の変化に分けられるが、本発明では主に色の状態の変化をおこす材料を使用する。色の状態の変化には、光学的な透過率、反射率、吸収波長、散乱度などの変化があり、実際の可逆性感熱記録材料はこれらの変化の組み合わせで情報の表示を行なっている。より具体的には、熱により透明度や色調が可逆的に変化するものならばどのようなものでもよいが、例えば第2の特定温度以上で、該第2の特定温度よりも高い第3の特定温度以下に加熱した後、第2の特定温度より低く常温より高い第1の特定温度以下まで冷却することで第1の色の状態となり、該第3の特定温度よりも高い第4の特定温度以上に加熱した後、第1の特定温度以下にすることで第2の色の状態となる、等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

特に、第2の特定温度以上第3の特定温度以下に加熱した後、第2の特定温度より低く常温より高い第1の特定温度以下まで冷却することと、第4の特定温度以上に加熱し第1の特定温度以下にすることで色の状態が変化するものが好適に用いられる。これらの例としては、第2の特定温度以上第3の特定温度以下に加熱した後、第2の特定温度より低く常温より高い第1の特定温度以下まで冷却することで透明状態となり、第4の特定温度以上に加熱した後、第1の特定温度以下にすることで白濁状態となるもの（特開昭55-154198号公報に記載）、第4の特定温度以上に加熱した後、第2の特定温度より低く常温より高い第1の特定温度以下にすることで発色し、第2の特定温度以上第3の特定温度以下に加熱した後、第1の特定温度以下まで冷却することで消色するもの（特開平4-224996号公報、特開平4-247985号公報、特開平4-267190号公報等に記載）、第2の特定温度以上第3の特定温度以下に加熱した後、第2の特定温度より低く常温より高い第1の特定温度以下まで冷却することで白濁状態となり、第4の特定温度以上に加熱した後、第1の特定温度以下にすることで透明状態となるもの（特開平3-169590号公報に記載）、第2の特定温度以上第3の特定温度以下に加熱した後、第2の特定温度より低く常温より高い第1の特定温度以下まで冷却することで黒、赤、青等に発色し、第4の特定温度以

上に加熱した後、第1の特定温度以下にすることで消色するもの（特開平2-188293号公報、特開平2-188294号公報に記載）等が挙げられる。これらの中でも特に次の二つの材料が代表例として挙げられる。

【0013】

透明状態と白濁状態が可逆的に変化する材料としては、従来の技術の中で繰り返し示されているような、ポリエステル等の樹脂母材中に高級アルコール、高級脂肪酸等の有機低分子物質を分散した感熱層が代表例として挙げられる。また、染料等の色が可逆的に変化する材料としては、ロイコ系感熱記録材料の可逆性を増強したものが代表例として挙げられる。

【0014】

前記の透明度に変化を生じせしめるタイプの感熱記録層は、樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分としたものである。ここでの可逆性感熱記録材料は、後述するように、透明になる温度の範囲がある。本発明の可逆性感熱記録材料は、前記のごときの透明度変化（透明状態、白濁不透明状態）を利用しており、そのメカニズムについては次のように推測される。

【0015】

すなわち、（I）透明の場合には樹脂母材中に分散された有機低分子物質の粒子は有機低分子物質と樹脂母材は隙間なく密着しており、また粒子内部にも空隙はなく、片側から入射した光は散乱されことなく反対側に透過するため透明に見えること、また、（II）白濁の場合には有機低分子物質の粒子は有機低分子物質の微細な結晶で構成されており、結晶の界面若しくは粒子と樹脂母材の界面に隙間ができ片側から入射した光は空隙と結晶、空隙と樹脂の界面で屈折し、散乱されるため白く見えること、等に由来している。

【0016】

図1は、熱による透明度の変化の特性を表わした図である。図1において、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分とする感熱層は、例えば T_0 以下の常温で白濁不透明状態にある。

これを加熱していくと温度 T_1 から徐々に透明になり、初め温度 $T_2 \sim T_3$ に加熱すると透明となり、この状態で再び T_0 以下の常温に戻しても透明のままであ

る。これは温度 T_1 付近から樹脂が軟化し始め、軟化が進むにつれ、樹脂が収縮し樹脂と有機物質粒子との界面若しくは粒子内の空隙を減少させるため、徐々に透明度が上がり、温度 $T_2 \sim T_3$ では有機低分子物質が半熔融状態となり、残った空隙を熔融した有機低分子物質が埋めることにより透明となり、種結晶が残ったまま冷却されると比較的高温で結晶化し、その際樹脂がまだ軟化状態のため、結晶化にともなう粒子の体積変化に樹脂が追従し、空隙ができず透明状態が維持されるためと考えられる。

さらに T_4 以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次に、この温度を下げていくと、再び透明状態をとることなく最初の白濁不透明状態に戻る。これは温度 T_4 以上で有機低分子物質が完全に熔融した後、過冷却状態となり T_0 より少し高い温度で結晶化し、その際、樹脂が結晶化にともなう体積変化に追従できず、空隙が発生するためであろうと思われる。ただし、図1に示した温度-透明度変化曲線は代表的な例を示しただけであり、材料を替えることにより各状態の透明度等にその材料に応じて変化が生じることがある。

この場合の第1の特定温度は T_1 となり、第2の特定温度は T_2 、第3の特定温度は T_3 となる。但し、実使用上印字エネルギーは印字濃度が十分に飽和するエネルギーで使用されるため、本発明における第4の特定温度とは印字温度のこととなり T_4 よりも5～20%高い温度となる。

【0017】

この特性を得るためには、樹脂母材中に分散された有機低分子物質の粒子径は可視光の波長以上であることが必要と考えられる。また、該粒子径が大きすぎると可逆的变化が困難となる。したがって、該粒子径は $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ が更に好ましい。また、感熱層の単位重量当りの有機低分子物質の含有率(%)は6～70%が好ましく、15～50%が更に好ましい。含有率が小さすぎると、不透明化が困難となり、大きすぎると感熱層の成膜が困難となる。ここで、含有率計算は次式によって行なう。

【0018】

【数1】

含有率 (%)

= 特定の層の単位重量あたりの含有物質質量 / 特定の層の重量 × 1 0 0

【 0 0 1 9 】

続いて、本発明の可逆的感熱記録材料は、また、前記の感熱層が電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との間の発色反応を利用したものも含み、このような可逆的熱発色反応を利用したものについて以下に述べることにする。該発色反応は、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との間の発色反応を利用したものであり、これら化合物からなる熱発色性組成物は、該電子供与性呈色性化合物と該電子受容性化合物を加熱溶融混合させたときに非晶質の発色体を生成し、一方、該非晶質の発色体を該溶融温度より低い温度で加熱したときに該電子受容性化合物が結晶化を起こして該発色体が消色することの現象を利用したものである。

【 0 0 2 0 】

図 2 は、熱による発色濃度の変化の特性を表わした図である。図 2 において、本発明に係る発色剤と顕色剤の組成物は T 4' 以上への加熱によって溶融混合をさせたときに発色状態となり非晶質状態を呈し、T 1' 以下で安定的に存在する。しかし、本発明の場合は、この発色した非晶質状態の組成物は、発色温度以下即ち溶融状態に至らない温度域 T 2' 以上 T 3' 以下に加熱すると顕色剤の結晶化が起こり、発色剤との相溶状態による結合が保持できなくなり、顕色剤が発色剤から分離する。そして、この顕色剤の結晶化による発色剤からの分離により、顕色剤は発色剤から電子を受容することができず、発色剤は消色するものと考えられる。この場合の第 1 の特定温度は T 1' となり、第 2 の特定温度は T 2'、第 3 の特定温度は T 3' となる。但し、実使用上印字エネルギーは印字濃度が十分に飽和するエネルギーで利用されるため、本発明における第 4 の特定温度とは印字温度のこととなり T 4' よりも 5 ~ 2 0 % 高い温度となる。

【 0 0 2 1 】

結着樹脂としては、前記の可逆性感熱記録媒体の感熱記録層を構成する樹脂母材と同様のものが使用できる。電子供与性呈色性化合物は、それ自体無色或いは淡色の染料前駆体であり、特に限定されず、従来知られている例えばトリフェニ

ルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、インドリノフタリド系化合物等が用いられる。電子受容性化合物は、例えば長鎖アルキルホスホン酸、長鎖 α -ヒドロキシ脂肪酸、長鎖アルキルチオリンゴ酸、長鎖アルキルマロン酸等が用いられる。

【0022】

前記 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 及び T_1' 、 T_2' 、 T_3' 、 T_4' は、次の方法にて特定することが可能である。

まず、第2の色の状態の熱可逆記録媒体を用意する。第1の色の媒体や十分に第2の色の状態に達していない媒体を用いるには、サーマルヘッドにより熱エネルギーを印可することによって、事前に媒体を第2の色の状態にする。該印可エネルギーは熱可逆記録媒体をエネルギーを段階的に大きくする階調印時をすることにより決定する。階調印時において十分に第2の色の状態になる印可エネルギーを選択する。印可エネルギーが第2の色の状態になるための十分な熱エネルギーであることを確認するのは、該印可エネルギーよりやや高い印可エネルギー（例えば5%高い印可エネルギー）で再度加熱してみればよい。第2の色の濃度が両者で変わらなければ最初の印可エネルギーが第2の色の状態にするために十分に高い印可エネルギーであったことになる。やや印可エネルギーで加熱した方が第2の色の濃度が高くなっていれば、最初の印可エネルギーではまだ温度が低かったことになり、印可エネルギーを上げて再度同じことを繰り返せばよい。

【0023】

次に、この第2の色の状態にされた記録媒体を温度を変えて加熱し、第1の色の状態になる温度を調べる。記録媒体の加熱には熱傾斜試験機（東洋精機製HG-100）を用いる。この熱傾斜試験機は5つの加熱ブロックを持ち、各ブロックは個別に温度を設定でき、加熱時間、圧力をコントロールすることも可能であり、設定された条件で、一度に5つの異なる温度で媒体を加熱することができる。具体的には、加熱時間を1秒とし、加熱時の圧力は約 2.5 kg/cm^2 とし、加熱温度は、加熱しても色が変わらない低温度から $1 \sim 5^\circ\text{C}$ の等温度間隔で第1の色の状態になる温度以上で第2の色の状態になる温度若しくは色の状態が変化が無くなる温度まで加熱する。熱ブロックへの媒体の粘着を防ぐため、ポリイ

ミドやポリアミドの薄い ($10\mu\text{m}$ 以下) フィルムを上にものせてもよい。そのように加熱した後、常温に冷却し、マクベス RD-914 反射濃度計を用い、各温度で加熱した部分の濃度を測定し、図 2 のように横軸を熱傾斜試験機の設定温度、縦軸を反射濃度としたグラフを作成する。媒体が透明な支持体を用いている場合には、光を吸収するシートか、光を正反射するシートを媒体の背面に敷いて濃度を測定する。グラフは各温度毎の濃度値をプロットした後、プロットした隣接点同士を直線で結ぶことにより完成される。作成されたグラフは通常図 3、図 4 のように台形状となる。

【0024】

本発明では融点が第 1 の特定温度以上第 2 の特定温度以下の滑剤が保護層中に含まれていることにより、高温加熱時に表面の滑性を上げることでサーマルヘッドマッチングにも優れた可逆性感熱記録媒体が得られる。また、可逆性感熱媒体が高温に加熱される印字消去時のみ滑剤が融解し液状となり可逆性感熱媒体表面と熱印可ヘッドとの間に介在する空気層をなくすことで均一なエネルギー印可が可能となり安定した消去性を得ることができる。更に、常温時では滑剤は固形の状態で存在しブロッキング、可逆性感熱記録媒体表面ベタツキによる汚れの付着等の保存性の低下、また滑剤などの表面への露出による印刷性などの 2 次加工性の低下などの副作用がない。

本発明における滑剤の融点は第 2 の特定温度 T_2 に近いほど保存性、2 次加工性に優れた媒体となる。好ましくは第 2 の特定温度 -20°C 以内であり、更に好ましくは第 2 の特定温度 -10°C 以内である。

【0025】

本発明において、保護層中に含有される滑剤として、脂肪族炭化水素系滑剤、高級脂肪族系アルコール・高級脂肪酸系滑剤、脂肪酸アמיד系滑剤、金属石鹼系滑剤、脂肪酸エステル系滑剤等が代表例として挙げられるが、特定の融点を持ち、常温にて固体であり、融解することで滑性がでるものであれば上記に限ったものではない。これら滑剤は、本発明の記録媒体に形成された画像の視認性を阻害することがない。滑剤は 1 種類のみで用いることもできるが 2 種以上を複合して用いることもできる。2 種以上用いることにより、それぞれの融点から可逆性

感熱記録媒体の印字・消去それぞれの状態における機能を個別化することが可能となり、より明確な効果が得られる。

【0026】

本発明に係わる保護層の滑剤の粒子径は、層の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより求められる。TEM断面写真は、まず、熱可逆記録媒体をオスミニウム酸の蒸気に12時間晒して樹脂母材を染色し、2液硬化型エポキシ樹脂（ソニーケミカル社製）にて固め、ミクロトーム（RMC社製、MT6000-XL）にて1000～1300Å厚の片にスライスし、その断面を、日立社製H-500Hを用いて撮影する。その単位面積当りの粒子の粒径を測定する。

【0027】

また、各層の単位重量当りの有機低分子物質の含有率は、積層された膜を削り取っていき、測定する層のみを削り取った部分について重量測定し、その後滑剤のみを溶解する溶剤に24時間浸してから、真空乾燥した後の重量を測定することにより求められる。また、TEM、SEM等の断面観察により、単位面積当りを占める面積比率と樹脂と有機低分子物質のそれぞれの比重により含有率を求めて算出する方法もある。

【0028】

前記保護層に含有される滑剤の粒径は保護層膜厚以下が好ましく、更に好ましくは保護層膜厚の2/3以下であり、更に好ましくは1/2以下である。なぜなら該粒径が保護層膜厚以上になると保護層樹脂成分が完全な膜とならず、ポーラスな状態になり機械的強度が低下してしまうからである。更に滑剤が保護層表面に露出し印刷性等の2次加工性に悪影響を与えるからである。

【0029】

前記保護層に含有される滑剤の含有率（％）は0.1以上10.0未満が好ましく、更に好ましくは0.5以上5.0以下である。含有率が小さすぎると空気層を埋める効果が不十分となる。大きすぎると成膜時に滑剤が表面に露出してしまい印刷性の低下を招く。さらには過剰となった滑剤がヘッドカスとなり、画像記録・消去が不均一となる。また、感熱記録媒体の印字消去における高温加熱に

て滑剤が融解することにより保護層膜に多くの空孔が発生してしまい機械的強度が低下してしまうからである。

【0030】

本発明において、記録層、中間層に用いる架橋状態の樹脂を含む硬化性樹脂及び保護層に用いる硬化性樹脂としては、例えば架橋剤及びこの架橋剤と反応する活性基を有する樹脂の組み合わせであり、熱により架橋硬化できる樹脂である。ここで用いられる樹脂は、例えばフェノキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなど、水酸基、カルボキシル基など架橋剤と反応する基を持つ樹脂、または水酸基、カルボキシル基などを持つモノマーとそれ以外のモノマーを共重合した樹脂がある。共重合樹脂には、例えば塩ビ系、アクリル系、スチレン系などの樹脂があり、具体的には塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体等が例示できる。

【0031】

熱架橋の架橋剤としては、例えばイソシアネート類、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アミン類、エポキシ化合物等が挙げられる。例えば、イソシアネート類としては、イソシアネート基を複数持つポリイソシアネート化合物であり、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）等、およびこれらのトリメチロールプロパンなどによるアダクトタイプ、ビュレットタイプ、イソシアヌレートタイプおよびブロック化イソシアネート類等が挙げられる。架橋剤の樹脂に対する添加量としては、樹脂中の含まれる活性基の数に対する架橋剤の官能基の比が0.01～2が好ましく、これ以下では熱強度が不足してしまい、またこれ以上添加すると発色・消色特性に悪影響を及ぼす。また更に、架橋促進剤としてこの種の反応に用いられる触媒を用いてもよい。架橋促進剤としては、例えば1,4-ジアザービスクロ〔2,2,2〕オクタンなどの3級アミン類、有機すず化合物などの金属化合物などが挙げられる。

【0032】

次に、電子線及び紫外線硬化の際に用いられる架橋剤としては、ウレタンアクリレート系、エポキシアクリレート系、ポリエステルアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系、ビニル系、不飽和ポリエステル系のオリゴマーや各種単官能、多官能のアクリレート、メタクリレート、ビニルエステル、スチレン誘導体、アリル化合物等のモノマーが挙げられる。具体的には次のものが挙げられる。

【0033】

非官能性モノマーの例：

- (1) メタクリル酸メチル (MMA)
- (2) メタクリル酸エチル (EMA)
- (3) メタクリル酸 n-ブチル (BMA)
- (4) メタクリル酸 i-ブチル (IBMA)
- (5) メタクリル酸 t-ブチル (TBMA)
- (6) メタクリル酸 2-エチルヘキシル (EHMA)
- (7) メタクリル酸ラウリル (LMA)
- (8) メタクリル酸アルキル (SLMA)
- (9) メタクリル酸トリデシル (TDMA)
- (10) メタクリル酸ステアリル (SMA)
- (11) メタクリル酸シクロヘキシル (CHMA)
- (12) メタクリル酸ベンジル (BZMA)

【0034】

単官能性モノマーの例：

- (13) メタクリル酸 (MMA)
- (14) メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA)
- (15) メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル (HPMA)
- (16) メタクリル酸ジメチルアミノエチル (DMMA)
- (17) メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩 (DMCMA)
- (18) メタクリル酸ジエチルアミノエチル (DEMA)
- (19) メタクリル酸グリシジル (GMA)
- (20) メタクリル酸テトラヒドロフルフリル (THFMA)

- (21) メタクリル酸アリル (AMA)
- (22) ジメタクリル酸エチレングリコール (EDMA)
- (23) ジメタクリル酸トリエチレングリコール (3EDMA)
- (24) ジメタクリル酸テトラエチレングリコール (4EDMA)
- (25) ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール (BDMA)
- (26) ジメタクリル酸1, 6-ヘキサンジオール (HXMA)
- (27) トリメタクリル酸トリメチロールプロパン (TMPMA)
- (28) メタクリル酸2-エトキシエチル (ETMA)
- (29) 2-エチルヘキシルアクリレート
- (30) フェノキシエチルアクリレート
- (31) 2-エトキシエチルアクリレート
- (32) 2-エトキシエトキシエチルアクリレート
- (33) 2-ヒドロキシエチルアクリレート
- (34) 2-ヒドロキシプロピルアクリレート
- (35) ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート
- (36) N-ビニルピロリドン
- (37) 酢酸ビニル

【0035】

2官能性モノマーの例:

- (38) 1, 4-ブタンジオールアクリレート
- (39) 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート
- (40) 1, 9-ノナンジオールジアクリレート
- (41) ネオペンチルグリコールジアクリレート
- (42) テトラエチレングリコールジアクリレート
- (43) トリプロピレングリコールジアクリレート
- (44) トリプロピレングリコールジアクリレート
- (45) ポリプロピレングリコールジアクリレート
- (46) ビスフェノールA, EO付加物ジアクリレート
- (47) グリセリンメタクリレートアクリレート

(48) ネオペンチルグリコールのプロピレンオキサイド2モル付加のジアクリレート

(49) ジエチレングリコールジアクリレート

(50) ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート

(51) ヒドロキシピバリン酸とネオペンチルグリコールのエステルのジアクリレート

(52) 2, 2-ビス(4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル)プロパン

(53) ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート

(54) ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジアクリレート

(55) ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジアクリレート

(56) 2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサンジアクリレート

(57) トリシクロデカンジメチロールジアクリレート

(58) トリシクロデカンジメチロールジアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物

(59) 1, 6-ヘキサンジオールンジグリシジルエーテルのジアクリレート

【0036】

多官能性モノマーの例:

(60) トリメチロールプロパントリアクリレート

(61) ペンタエリスリトールトリアクリレート

(62) グリセリンPO付加トリアクリレート

(63) トリシアクリロイルオキシエチルフォスフェート

(64) ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(65) トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド3モル付加物のトリアクリレート

(66) グリセリルプロポキシトリアクリレート

(67) ジペンタエリスリトール・ポリアクリレート

- (68) ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物のポリアクリレート
- (69) プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート
- (70) ヒドロキシピバルアルデヒド変性ジメチロールプロピントリアクリレート
- (71) プロピオン酸・ジペンタエリスリトールのテトラアクリレート
- (72) ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート
- (73) プロピオン酸ジペンタエリスリトールのペンタアクリレート
- (74) ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA)
- (75) DPHAの ϵ -カプロラクトン付加物

【0037】

オリゴマーの例：

- (76) ビスフェノールA-ジエポキシアクリル酸付加物

【0038】

これらの架橋剤は単独で又は2種以上が混合して使用される。これらの架橋剤の添加量としては、バリアー層中に5～50重量%が好ましく、更に好ましくは10～40重量%である。添加量が5重量%以下であると架橋効果が悪くなり、逆に50重量%以上になると感熱層の消去特性に影響を与えてしまう。前記したように、架橋剤の添加量を少量にして架橋効率を向上させるためには、前記の架橋剤の中では、非官能性モノマーより官能性モノマーが好ましく、更に単官能モノマーよりも多官能モノマーが好ましい。

【0039】

次に、本発明において使用される光重合開始剤はラジカル反応型とイオン反応型に大別でき、更にラジカル反応型は光開裂型と水素引抜き型とに分けられる。光重合開始剤の例としては次のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

1. ベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、イソプロピルベンゾインエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル
2. α -アシロキシムエステル、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム

3. ベンジルケタール、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンベンジル、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
4. アセトフェノン誘導体、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン
5. ケトン- (ケトン-アミン系)、ベンゾフェノン、クロロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、塩素置換ベンゾフェノン

【0040】

これらの光重合開始剤は、単独で又は2種以上混合して使用される。添加量としては架橋剤1重量部に対して0.005~1.0重量部が好ましく、更に好ましくは0.01~0.5重量部である。

【0041】

本発明で使用される光重合促進剤は、ベンゾフェノン系やチオキサントン系などの水素引抜きタイプの光重合開始剤に対し、硬化速度を向上させる効果があるものであり、例えば芳香族系の第3級アミンや脂肪族アミン系のものがある。具体的には、P-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、P-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどが挙げられる。これら光重合促進剤は単独で又は2種以上混合して使用される。添加量としては光重合開始剤1重量部に対して0.1~5重量部が好ましく、更に好ましくは0.3~3重量部である。

【0042】

次に、本発明の可逆性感熱記録媒体において、発色剤と組み合わせて用いられる顕色剤について説明する。顕色剤には、すでに特開平5-124360号公報に、長鎖炭化水素基を持つリン酸化合物、脂肪酸化合物、フェノール化合物の代表例とともに開示されているように、分子内に発色剤を発色させることができる顕色能を持つ構造と、分子間の凝集力をコントロールする構造を併せ持つ化合物が使用される。顕色能を持つ構造としては、一般の感熱記録媒体と同様に、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、リン酸基などの酸性の基が用いられるが、これらに限らず発色剤を発色できる基を持てばよい。これらには、例えばチオ尿素基、カルボン酸金属塩などがある。分子間の凝集力をコントロールする

代表的な構造としては、長鎖アルキル基などの炭化水素基がある。この炭化水素基の炭素数は、一般的には8以上であることが良好な発色・消色特性を得る上で好ましい。また、この炭化水素基には不飽和結合が含まれていてもよく、また分枝状の炭化水素基も包含される。この場合も、主鎖部分は炭素数8以上であることが好ましい。また、この炭化水素基は、例えばハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基などの基で置換されていてもよい。

【0043】

上記のように顕色剤は、顕色能を持つ構造と炭化水素基で代表される凝集力を制御する構造が連結した構造を持つ。この連結部分には下記に示すようなヘテロ原子を含む2価の基、またはこれらの基が複数個組合わせた基をはさんで結合していてもよい。また、フェニレン、ナフチレンなどの芳香環または複素環などをはさんで結合していてもよいし、これら両方をはさんでいてもよい。炭化水素基は、その鎖状構造中に上記と同様な2価の基、すなわち芳香環やヘテロ原子を含む2価の基を有するものであってもよい。以下、本発明に用いられる顕色剤について具体的に例示する。

【0044】

有機リン酸系の顕色剤としては、以下のような化合物が例示できる。ドデシルホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、エイコシルホスホン酸、ドコシルホスホン酸、テトラコシルホスホン酸、リン酸ジテトラデシルエステル、リン酸ジヘキサデシルエステル、リン酸ジオクタデシルエステル、リン酸ジエイコシルエステル、リン酸ジベヘニルエステルなど。

【0045】

脂肪族カルボン化合物としては、以下のような化合物が例示できる。2-ヒドロキシテトラデカン酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、2-ヒドロキシエイコサン酸、2-ヒドロシドコサン酸、2-ブromoヘキサデカン酸、2-ブromoオクタデカン酸、2-ブromoエイコサン酸、2-ブromodコサン酸、3-ブromoオクタデカン酸、3-ブromodコサン酸、2, 3-ジブromoオクタデカン酸、2-フルオロドデカン酸、2-フルオロテトラデカ

ン酸、2-フルオロヘキサデカン酸、2-フルオロオクタデカン酸、2-フルオロエイコサン酸、2-フルオロドコサン酸、2-ヨードヘキサデカン酸、2-ヨードオクタデカン酸、3-ヨードヘキサデカン酸、3-ヨードオクタデカン酸、パーフルオロオクタデカン酸など。

【0046】

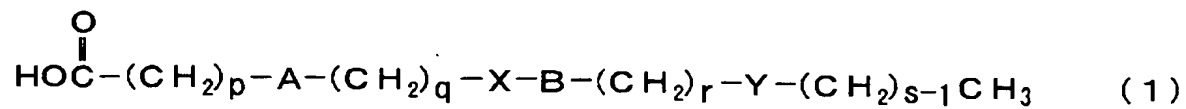
脂肪族ジカルボン酸およびトリカルボン酸化合物としては、以下のような化合物が例示できる。2-ドデシルオキシこはく酸、2-テトラデシルオキシこはく酸、2-ヘキサデシルオキシこはく酸、2-オクタデシルオキシこはく酸、2-エイコシルオキシこはく酸、2-ドデシルオキシこはく酸、2-ドデシルチオこはく酸、2-テトラデシルチオこはく酸、2-ヘキサデシルチオこはく酸、2-オクタデシルチオこはく酸、2-エイコシルチオこはく酸、2-ドコシルチオこはく酸、2-テトラコシルチオこはく酸、2-ヘキサデシルジチオこはく酸、2-オクタデシルジチオこはく酸、2-エイコシルジチオこはく酸、ドデシルこはく酸、テトラデシルこはく酸、ペンタデシルこはく酸、ヘキサデシルこはく酸、オクタデシルこはく酸、エイコシルこはく酸、ドコシルこはく酸、2,3-ジヘキサデシルこはく酸、2,3-ジオクタデシルこはく酸、2-メチル-3-ヘキサデシルこはく酸、2-メチル-3-オクタデシルこはく酸、2-オクタデシル-3-ヘキサデシルこはく酸、ヘキサデシルマロン酸、オクタデシルマロン酸、エイコシルマロン酸、ドコシルマロン酸、ジヘキサデシルマロン酸、ジオクタデシルマロン酸、ジドコシルマロン酸、メチルオクタデシルマロン酸、2-ヘキサデシルグルタル酸、2-オクタデシルグルタル酸、2-エイコシルグルタル酸、ドコシルグルタル酸、2-ペンタデシルアジピン酸、2-オクタデシルアジピン酸、2-エイコシルアジピン酸、2-ドコシルアジピン酸、2-ヘキサデカノイルオキシプロパン-1,2,3-トリカルボン酸、2-オクタデカノイルオキシプロパン-1,2,3-トリカルボン酸など。

【0047】

カルボン酸化合物としては、下記一般式(1)で表わされる化合物も用いることができる。

【0048】

【化 1】



【 0 0 4 9 】

一般式 (1) で表わされるカルボン酸化合物の具体例を、下記表 1 ～ 表 6 に p、q、r、s、A、B、X、Y の数または構造で示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1-1】

p	A	q	X	B	r	Y	s
0	—	0	CO	—	0	—	12
0	—	0	CO	—	0	—	16
0	—	0	CO	—	0	—	18
1	—	0	CO	—	0	—	14
1	—	0	CO	—	0	—	18
1	—	0	CO	—	0	—	22
2	—	0	CO	—	0	—	16
1	—	0	SO ₂	—	0	—	14
2	—	0	SO ₂	—	0	—	18
2	—	0	SO ₂	—	0	—	20
4	—	0	SO ₂	—	0	—	18
5	—	0	SO ₂	—	0	—	11
6	—	0	SO ₂	—	0	—	18
3	—	0	SO ₂	—	4	S	12
2	—	0	SO ₂	p-phenylene	0	S	18
1	—	0	SO ₂	—	3	SO ₂	16
4	—	0	SO ₂	—	10	CONH	6
2	—	0	SO ₂	p-phenylene	0	CONH	18
3	—	0	SO ₂	—	3	SO ₂ NH	16
1	—	0	SO ₂	—	6	OCO	10
4	—	0	SO ₂	—	10	NHCO	14
2	—	0	SO ₂	—	2	NHSO ₂	18
2	—	0	SO ₂	—	6	NHCONH	14

【0051】

【表1-2】

p	A	q	X	B	r	Y	s
2	—	0	SO ₂	p-phenylene	0	NHCONH	18
2	—	0	SO ₂	—	3	NHCOO	16
2	—	0	SO ₂	p-phenylene	0	CONH	18
4	—	0	SO ₂	—	2	CONHCO	16
2	—	0	SO ₂	—	12	NHCONHCO	8
3	—	0	SO ₂	—	6	CONHNHCO	16
4	—	0	SO ₂	—	4	CONHCONH	14
5	—	0	SO ₂	—	10	NHCONHNH	10
2	—	0	SO ₂	—	2	NHNHCONH	18
3	—	0	SO ₂	—	6	NHCOCONH	20
4	—	0	SO ₂	—	6	NHCONHNHCO	18
2	—	0	SO ₂	p-phenylene	8	CONHNHCOO	18
2	—	0	SO ₂	—	4	CONHNHCONH	18

【0052】

【表 2-1】

p	A	q	X	B	r	Y	s
2	—	0	S	—	0	—	20
1	—	0	S	—	0	—	14
2	—	0	S	—	0	—	16
2	—	0	S	—	0	—	18
3	—	0	S	—	0	—	22
3	—	0	S	—	4	S	12
2	—	0	S	p-phenylene	0	S	18
1	—	0	S	—	3	SO ₂	16
2	—	0	S	—	2	CONH	18
2	—	0	S	p-phenylene	0	CONH	18
3	—	0	S	—	3	SO ₂ NH	16
2	—	0	S	—	1	NHCO	18
2	—	0	S	—	2	NHSO ₂	18
3	—	0	S	—	12	NHCONH	8
2	—	0	S	p-phenylene	0	NHCONH	18
2	—	0	S	—	3	NHCOO	16
2	—	0	S	p-phenylene	0	OCNH	18
4	—	0	S	—	2	CONHCO	16
2	—	0	S	—	4	NHCONHNH	18
3	—	0	S	—	6	CONHNHCO	16
4	—	0	S	—	4	CONHCONH	14
2	—	0	S	—	2	NHNHCONH	18
3	—	0	S	—	6	NHCOCONH	20

【 0 0 5 3 】

【 表 2 - 2 】

p	A	q	X	B	r	Y	s
4	—	0	S	—	6	NHCONHNHCO	1 8
2	—	0	S	—	4	CONHNHCONH	1 8

【 0 0 5 4 】

【表 3-1】

p	A	q	X	B	r	Y	s
2	—	0	NHCO	—	0	—	2 0
1	—	0	NHCO	—	0	—	1 2
2	—	0	NHCO	—	0	—	1 8
3	—	0	NHCO	—	0	—	2 2
4	—	0	NHCO	—	0	—	1 8
3	—	0	NHCO	—	4	S	1 2
2	—	0	NHCO	p-phenylene	0	S	1 8
1	—	0	NHCO	—	3	SO ₂	1 6
2	—	0	NHCO	—	2	CONH	1 8
3	—	0	NHCO	—	3	SO ₂ NH	1 6
4	—	0	NHCO	—	3	SCO	1 6
4	—	0	NHCO	—	1 0	NHCO	1 4
4	—	0	NHCO	—	6	N=CH	1 6
2	—	0	NHCO	—	6	NHCONH	1 4
2	—	0	NHCO	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
4	—	0	NHCO	—	4	CONH	1 8
2	—	0	NHCO	p-phenylene	0	CONH	1 8
3	—	0	NHCO	—	6	NHCSO	1 8
2	—	0	NHCO	—	1 2	NHCONHCO	8
3	—	0	NHCO	—	6	CONHNHCO	1 6
4	—	0	NHCO	—	4	CONHCONH	1 4
5	—	0	NHCO	—	1 0	NHCONHNH	1 0
3	—	0	NHCO	—	6	NHCOCONH	2 0

【 0 0 5 5 】

【 表 3 - 2 】

p	A	q	X	B	r	Y	s
2	—	0	NHCO	p-phenylene	8	CONHNHCOO	1 8

【 0 0 5 6 】

【表 4-1】

p	A	q	X	B	r	Y	s
1	—	0	CONH	—	0	—	12
2	—	0	CONH	—	0	—	16
2	—	0	CONH	—	0	—	18
3	—	0	CONH	—	0	—	22
5	—	0	CONH	—	0	—	11
2	—	0	CONH	p-phenylene	0	S	18
1	—	0	CONH	—	3	SO ₂	16
2	—	0	CONH	—	2	CONH	18
2	—	0	CONH	p-phenylene	0	CONH	18
4	—	0	CONH	—	3	SCO	16
1	—	0	CONH	—	6	OCO	10
4	—	0	CONH	—	10	NHCO	14
2	—	0	CONH	—	4	COO	22
2	—	0	CONH	—	2	NHSO ₂	18
3	—	0	CONH	—	12	NHCONH	8
2	—	0	CONH	p-phenylene	0	NHCONH	18
5	—	0	CONH	—	2	NHSONH	20
2	—	0	CONH	—	3	NHCOO	16
4	—	0	CONH	—	4	OCNH	18
2	—	0	CONH	p-phenylene	0	OCNH	18
3	—	0	CONH	—	6	NHCSO	18
4	—	0	CONH	—	2	CONHCO	16
2	—	0	CONH	—	12	NHCONHCO	8

【0057】

【表4-2】

p	A	q	X	B	r	Y	s
3	—	0	CONH	—	6	CONHNHCO	1 6
4	—	0	CONH	—	4	CONHCONH	1 4
2	—	0	CONH	—	2	NHNHCONH	1 8
3	—	0	CONH	—	6	NHCOCONH	2 0
4	—	0	CONH	—	6	NHCONHNHCO	1 8
2	—	0	CONH	p-phenylene	8	CONHNHCOO	1 8

【0058】

【表 5-1】

p	A	q	X	B	r	Y	s
2	—	0	NHCONH	—	0	—	20
2	—	0	NHCONH	—	0	—	16
2	—	0	NHCONH	—	0	—	18
3	—	0	NHCONH	—	0	—	22
4	—	0	NHCONH	—	0	—	18
3	—	0	NHCONH	—	4	S	12
2	—	0	NHCONH	p-phenylene	0	S	18
1	—	0	NHCONH	—	3	SO ₂	16
4	—	0	NHCONH	—	10	CONH	6
2	—	0	NHCONH	p-phenylene	0	CONH	18
3	—	0	NHCONH	—	3	SO ₂ NH	16
4	—	0	NHCONH	—	3	SCO	16
4	—	0	NHCONH	—	10	NHCO	14
3	—	0	NHCONH	—	12	COS	6
2	—	0	NHCONH	—	4	COO	22
2	—	0	NHCONH	—	6	NHCONH	14
2	—	0	NHCONH	p-phenylene	0	NHCONH	18
5	—	0	NHCONH	—	2	NHSONH	20
2	—	0	NHCONH	—	3	NHCOO	16
2	—	0	NHCONH	p-phenylene	0	CONH	18
1	—	0	NHCONH	—	3	NHCOO	14
3	—	0	NHCONH	—	6	NHCSO	18
2	—	0	NHCONH	—	12	NHCONHCO	8

【0059】

【表5-2】

p	A	q	X	B	r	Y	s
2	—	0	NHCONH	—	4	NHCONHNH	1 8
3	—	0	NHCONH	—	6	CONHNHCO	1 6
4	—	0	NHCONH	—	4	CONHCONH	1 4
5	—	0	NHCONH	—	1 0	NHCONHNH	1 0
2	—	0	NHCONH	—	2	NHNHCONH	1 8
3	—	0	NHCONH	—	6	NHCOCONH	2 0
2	—	0	NHCONH	—	4	CONHNHCONH	1 8

【0060】

【表 6-1】

p	A	q	X	B	r	Y	s
1	p-phenylene	0	NHCONH	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	0	NHCONH	—	0	—	2 2
2	p-phenylene	0	NHCONH	—	0	—	1 6
3	p-phenylene	0	NHCONH	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	1	NHCONH	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	2	NHCONH	—	0	—	1 6
2	p-phenylene	1	NHCONH	—	0	—	2 0
1	p-phenylene	0	NHCONH	—	6	O	1 6
1	p-phenylene	1	NHCONH	—	2	O	1 8
2	p-phenylene	0	NHCONH	—	8	O	1 4
2	p-phenylene	0	NHCONH	p-phenylene	0	O	1 8
1	p-phenylene	0	NHCONH	p-phenylene	0	OCO	2 0
1	p-phenylene	2	NHCONH	p-phenylene	0	CO	1 8
1	p-phenylene	0	NHCONH	p-phenylene	0	S	2 2
2	p-phenylene	0	NHCONH	p-phenylene	0	NHCO	1 6
1	p-phenylene	0	NHCONH	p-phenylene	0	CONH	1 8
1	p-phenylene	1	NHCONH	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
1	p-phenylene	0	NHCONH	p-phenylene	0	COO	2 0
2	p-phenylene	0	NHCONH	p-phenylene	0	SO ₂	1 4
1	p-phenylene	0	NHCO	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	0	NHCO	—	0	—	2 2
2	p-phenylene	0	NHCO	—	0	—	1 6
3	p-phenylene	0	NHCO	—	0	—	1 8

【0061】

【表6-2】

p	A	q	X	B	r	Y	s
1	p-phenylene	1	NHCO	—	0	—	18
1	p-phenylene	2	NHCO	—	0	—	16
2	p-phenylene	1	NHCO	—	0	—	20
1	p-phenylene	0	NHCO	—	6	O	16
1	p-phenylene	1	NHCO	—	2	O	18
2	p-phenylene	0	NHCO	—	8	O	14
2	p-phenylene	0	NHCO	p-phenylene	0	O	18
1	p-phenylene	0	NHCO	p-phenylene	0	OCO	20
1	p-phenylene	2	NHCO	p-phenylene	0	CO	18
1	p-phenylene	0	NHCO	p-phenylene	0	S	22
2	p-phenylene	0	NHCO	p-phenylene	0	NHCO	16
1	p-phenylene	0	NHCO	p-phenylene	0	CONH	18
1	p-phenylene	1	NHCO	p-phenylene	0	NHCONH	18
1	p-phenylene	0	NHCO	p-phenylene	0	COO	20
2	p-phenylene	0	NHCO	p-phenylene	0	SO ₂	14
1	p-phenylene	0	CONH	—	0	—	18
1	p-phenylene	0	CONH	—	0	—	22
2	p-phenylene	0	CONH	—	0	—	16
3	p-phenylene	0	CONH	—	0	—	18
1	p-phenylene	1	CONH	—	0	—	18
1	p-phenylene	2	CONH	—	0	—	16
2	p-phenylene	1	CONH	—	0	—	20
1	p-phenylene	0	CONH	—	6	O	16

特2001-050298

【0062】

【表 6-3】

p	A	q	X	B	r	Y	s
1	p-phenylene	1	CONH	—	2	O	18
2	p-phenylene	0	CONH	—	8	O	14
2	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	O	18
1	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	OCO	20
1	p-phenylene	2	CONH	p-phenylene	0	CO	18
1	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	S	22
2	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	NHCO	16
1	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	CONH	18
1	p-phenylene	1	CONH	p-phenylene	0	NHCONH	18
1	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	COO	20
2	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	SO ₂	14
1	p-phenylene	0	CONH	—	0	—	18
2	p-phenylene	0	CONH	—	0	—	16
3	p-phenylene	0	CONH	—	0	—	18
1	p-phenylene	1	CONH	—	0	—	18
1	p-phenylene	2	CONH	—	0	—	16
2	p-phenylene	1	CONH	—	0	—	20
1	p-phenylene	0	CONH	—	6	O	16
1	p-phenylene	1	CONH	—	2	O	18
2	p-phenylene	0	CONH	—	8	O	14
2	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	O	18
1	p-phenylene	0	CONH	p-phenylene	0	OCO	20
1	p-phenylene	2	CONH	p-phenylene	0	CO	18

【0063】

【表6-4】

p	A	q	X	B	r	Y	s
1	p-phenylene	0	OCONH	p-phenylene	0	S	2 2
2	p-phenylene	0	OCONH	p-phenylene	0	NHCO	1 6
1	p-phenylene	0	OCONH	p-phenylene	0	CONH	1 8
1	p-phenylene	1	OCONH	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
1	p-phenylene	0	OCONH	p-phenylene	0	COO	2 0
2	p-phenylene	0	OCONH	p-phenylene	0	SO ₂	1 4
1	p-phenylene	0	COO	—	0	—	1 8
2	p-phenylene	0	OCO	—	0	—	1 6
3	p-phenylene	0	COO	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	1	OCO	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	2	COO	—	0	—	1 6
2	p-phenylene	1	OCO	—	0	—	2 0
1	p-phenylene	0	COO	—	6	O	1 6
1	p-phenylene	1	OCO	—	2	O	1 8
2	p-phenylene	0	COO	—	8	O	1 4
2	p-phenylene	0	OCO	p-phenylene	0	O	1 8
1	p-phenylene	0	OCO	p-phenylene	0	OCO	2 0
1	p-phenylene	2	COO	p-phenylene	0	CO	1 8
1	p-phenylene	0	OCO	p-phenylene	0	S	2 2
2	p-phenylene	0	COO	p-phenylene	0	NHCO	1 6
1	p-phenylene	0	COO	p-phenylene	0	CONH	1 8
1	p-phenylene	1	OCO	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
1	p-phenylene	0	COO	p-phenylene	0	COO	2 0

【0064】

【表6-5】

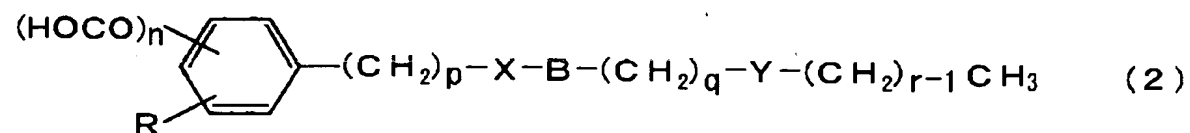
p	A	q	X	B	r	Y	s
2	p-phenylene	0	OCO	p-phenylene	0	SO ₂	1 4
1	p-phenylene	0	O	—	0	—	1 4
1	p-phenylene	0	S	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	0	SO ₂	—	0	—	2 2
2	p-phenylene	0	O	—	0	—	1 6
3	p-phenylene	0	S	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	1	SO ₂	—	0	—	1 8
1	p-phenylene	2	O	—	0	—	1 6
2	p-phenylene	1	S	—	0	—	2 0
1	p-phenylene	0	SO ₂	—	6	O	1 6
1	p-phenylene	1	O	—	2	O	1 8
2	p-phenylene	0	S	—	8	O	1 4
2	p-phenylene	0	SO ₂	p-phenylene	0	O	1 8
1	p-phenylene	0	O	p-phenylene	0	OCO	2 0
1	p-phenylene	2	S	p-phenylene	0	CO	1 8
1	p-phenylene	0	SO ₂	p-phenylene	0	S	2 2
2	p-phenylene	0	O	p-phenylene	0	NHCO	1 6
1	p-phenylene	0	S	p-phenylene	0	CONH	1 8
1	p-phenylene	1	O	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
1	p-phenylene	0	SO ₂	p-phenylene	0	COO	2 0
2	p-phenylene	0	SO ₂	p-phenylene	0	SO ₂	1 4

【0065】

また、顕色剤に用いるカルボン酸化合物としては、下記一般式（2）で表わされる化合物が例示できる。

【0066】

【化2】



【0067】

一般式（2）で表わされるカルボン酸化合物の具体例を、下記表7にn、p、q、r、R、X、Yの数または構造で示す。

【0068】

【表 7 - 1】

n	R	p	X	B	q	Y	r
1(4-)	—	0	NHCONH	—	0	—	1 8
1(4-)	—	1	NHCONH	—	0	—	2 0
2(3-, 5-)	—	0	NHCONH	—	0	—	1 4
2(4-)	(3-OH)	0	NHCONH	—	0	—	1 8
1(4-)	(2-CH ₃)	0	NHCONH	—	0	—	1 6
1(4-)	(3-Cl)	2	NHCONH	—	0	—	1 8
1(3-)	(4-OH)	0	NHCONH	—	0	—	2 2
1(4-)	(3-OH)	0	NHCONH	—	6	O	1 4
1(4-)	(3-OH)	1	NHCONH	p-phenylene	0	O	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	NHCONH	p-phenylene	0	S	1 6
1(3-)	(4-OH)	0	NHCONH	p-phenylene	0	NHCO	1 8
1(3-)	(4-OH)	0	NHCONH	p-phenylene	0	CONH	2 0
1(4-)	(3-OH)	0	NHCONH	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
1(4-)	(3-OCH ₃)	1	NHCONH	p-phenylene	0	OCO	1 4
1(4-)	(3-OH)	0	NHCONH	p-phenylene	0	COO	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	NHCONH	p-phenylene	0	SO ₂	1 8
1(4-)	(3-OH)	0	NHCONH	p-phenylene	0	SO ₂ NH	1 8
1(4-)	—	0	NHCO	—	0	—	1 8
1(4-)	—	2	NHCO	—	0	—	2 0
2(3-, 4-)	—	0	NHCO	—	0	—	1 4
2(4-)	(3-OH)	0	NHCO	—	0	—	1 8
1(4-)	(2-CH ₃)	0	NHCO	—	0	—	1 6
1(4-)	(3-Cl)	2	NHCO	—	0	—	1 8

【0069】

【表 7-2】

n	R	p	X	B	q	Y	r
1(3-)	(4-OH)	0	NHCO	—	0	—	2 2
1(4-)	(3-OH)	0	NHCO	—	6	O	1 4
1(4-)	(3-OH)	1	NHCO	p-phenylene	0	O	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	NHCO	p-phenylene	0	CO	1 6
1(3-)	(4-OH)	0	NHCO	p-phenylene	0	NHCO	1 8
1(3-)	(4-OH)	0	NHCO	p-phenylene	0	CONH	2 0
1(4-)	(3-OH)	0	NHCO	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
1(4-)	(3-OCH ₃)	1	NHCO	p-phenylene	0	OCO	1 4
1(4-)	(3-OH)	0	NHCO	p-phenylene	0	COO	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	NHCO	p-phenylene	0	SO ₂	1 8
1(4-)	(3-OH)	0	NHCO	p-phenylene	0	SO ₂ NH	1 8
1(4-)	—	0	CONH	—	0	—	1 8
1(4-)	—	1	CONH	—	0	—	2 0
2(3-, 5-)	—	0	CONH	—	0	—	1 4
2(4-)	(3-OH)	0	CONH	—	0	—	1 8
1(4-)	(2-CH ₃)	0	CONH	—	0	—	1 6
1(4-)	(3-Cl)	2	CONH	—	0	—	1 8
1(3-)	(4-OH)	0	CONH	—	0	—	2 2
1(4-)	(3-OH)	0	CONH	—	6	O	1 4
1(4-)	(3-OH)	1	CONH	p-phenylene	0	O	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	CONH	p-phenylene	0	S	1 6
1(3-)	(4-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	NHCO	1 8
1(3-)	(4-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	CONH	2 0

特 2 0 0 1 - 0 5 0 2 9 8

【 0 0 7 0 】

【表 7 - 3】

n	R	p	X	B	q	Y	r
1(4-)	(3-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
1(4-)	(3-OCH ₃)	1	CONH	p-phenylene	0	OCO	1 4
1(4-)	(3-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	COO	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	CONH	p-phenylene	0	SO ₂	1 8
1(4-)	(3-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	SO ₂ NH	1 8
1(4-)	—	0	CONH	—	0	—	1 8
1(4-)	—	2	NHCOO	—	0	—	2 0
2(3-, 5-)	—	0	CONH	—	0	—	1 4
2(4-)	(3-OH)	0	NHCOO	—	0	—	1 8
1(4-)	(2-CH ₃)	0	CONH	—	0	—	1 6
1(4-)	(3-Cl)	2	NHCOO	—	0	—	1 8
1(3-)	(4-OH)	0	CONH	—	0	—	2 2
1(4-)	(3-OH)	0	NHCOO	—	6	O	1 4
1(4-)	(3-OH)	1	CONH	p-phenylene	0	O	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	NHCOO	p-phenylene	0	CO	1 6
1(3-)	(4-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	NHCO	1 8
1(3-)	(4-OH)	0	NHCOO	p-phenylene	0	CONH	2 0
1(4-)	(3-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	NHCONH	1 8
1(4-)	(3-OCH ₃)	1	NHCOO	p-phenylene	0	OCO	1 4
1(4-)	(3-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	COO	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	NHCOO	p-phenylene	0	SO ₂	1 8
1(4-)	(3-OH)	0	CONH	p-phenylene	0	SO ₂ NH	1 8
1(4-)	—	0	OCO	—	0	—	1 8

【0071】

【表 7-4】

n	R	p	X	B	q	Y	r
1(4-)	—	1	COO	—	0	—	20
2(3-, 5-)	—	0	OCO	—	0	—	14
2(4-)	(3-OH)	0	COO	—	0	—	18
1(4-)	(2-CH ₃)	0	OCO	—	0	—	16
1(4-)	(3-Cl)	2	COO	—	0	—	18
1(3-)	(4-OH)	0	OCO	—	0	—	22
1(4-)	(3-OH)	0	COO	—	6	O	14
1(4-)	(3-OH)	1	OCO	p-phenylene	0	O	18
1(4-)	(3-Cl)	0	COO	p-phenylene	0	S	16
1(3-)	(4-OH)	0	OCO	p-phenylene	0	NHCO	18
1(3-)	(4-OH)	0	COO	p-phenylene	0	CONH	20
1(4-)	(3-OH)	0	OCO	p-phenylene	0	NHCONH	18
1(4-)	(3-OCH ₃)	1	COO	p-phenylene	0	OCO	14
1(4-)	(3-OH)	0	OCO	p-phenylene	0	COO	18
1(4-)	(3-Cl)	0	COO	p-phenylene	0	SO ₂	18
1(4-)	(3-OH)	0	OCO	p-phenylene	0	SO ₂ NH	18
1(4-)	—	0	O	—	0	—	18
1(4-)	—	2	S	—	0	—	20
2(3-, 4-)	—	0	O	—	0	—	14
2(4-)	(3-OH)	0	S	—	0	—	18
1(4-)	(2-CH ₃)	0	O	—	0	—	16
1(4-)	(3-Cl)	2	S	—	0	—	18
1(3-)	(4-OH)	0	O	—	0	—	22

特 2 0 0 1 - 0 5 0 2 9 8

【 0 0 7 2 】

【表 7-5】

n	R	p	X	B	q	Y	r
1(4-)	(3-OH)	0	S	—	6	O	14
1(4-)	(3-OH)	1	O	p-phenylene	0	O	18
1(4-)	(3-Cl)	0	S	p-phenylene	0	CO	16
1(3-)	(4-OH)	0	O	p-phenylene	0	NHCO	18
1(3-)	(4-OH)	0	S	p-phenylene	0	CONH	20
1(4-)	(3-OH)	0	O	p-phenylene	0	NHCONH	18
1(4-)	(3-OCH ₃)	1	S	p-phenylene	0	OCO	14
1(4-)	(3-OH)	0	O	p-phenylene	0	COO	18
1(4-)	(3-Cl)	0	S	p-phenylene	0	SO ₂	18
1(4-)	(3-OH)	0	O	p-phenylene	0	SO ₂ NH	18
1(4-)	—	0	SO ₂	—	0	—	18
1(4-)	—	1	SO ₂ NH	—	0	—	20
2(3-, 5-)	—	0	SO ₂	—	0	—	14
2(4-)	(3-OH)	0	SO ₂ NH	—	0	—	18
1(4-)	(2-CH ₃)	0	SO ₂	—	0	—	16
1(4-)	(3-Cl)	2	SO ₂ NH	—	0	—	18
1(3-)	(4-OH)	0	SO ₂	—	0	—	22
1(4-)	(3-OH)	0	SO ₂ NH	—	6	O	14
1(4-)	(3-OH)	1	SO ₂	p-phenylene	0	O	18
1(4-)	(3-Cl)	0	SO ₂ NH	p-phenylene	0	S	16
1(3-)	(4-OH)	0	SO ₂	p-phenylene	0	NHCO	18
1(3-)	(4-OH)	0	SO ₂ NH	p-phenylene	0	CONH	20
1(4-)	(3-OH)	0	SO ₂	p-phenylene	0	NHCONH	18

【0073】

【表7-6】

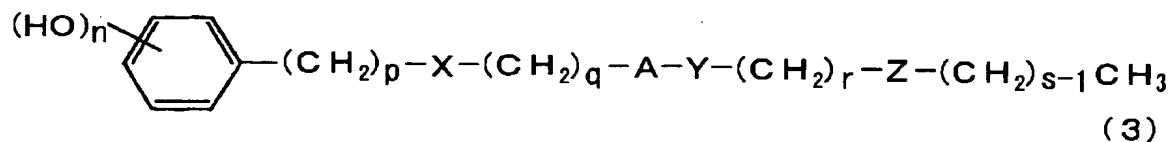
n	R	p	X	B	q	Y	r
1(4-)	(3-OCH ₃)	1	SO ₂ NH	p-phenylene	0	OCO	1 4
1(4-)	(3-OH)	0	SO ₂	p-phenylene	0	COO	1 8
1(4-)	(3-Cl)	0	SO ₂ NH	p-phenylene	0	SO ₂	1 8
1(4-)	(3-OH)	0	SO ₂	p-phenylene	0	SO ₂ NH	1 8

【0074】

顔色剤には、分子間凝集力を制御する構造を持つフェノール化合物も好ましく用いられる。これには、例えば下記一般式(3)で表わされるフェノール化合物が例示できる。

【0075】

【化3】



【0076】

一般式(3)で表わされるフェノール化合物の具体例を下記表8~1.1にp、q、r、s、X、A、Y、Zの数または構造で示す。但し、これらのそれぞれの具体例においてフェノール部のnは1~3であり、例えば、4-ヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシフェニル、2-ヒドロキシフェニル、2,4-ジヒドロキシフェニル、3,4-ジヒドロキシフェニルまたは3,4,5-トリヒドロキシフェニルなどの水酸基を少なくとも一つ以上有するフェニル基である。このフェニル基には、水酸基以外の置換基を有していてもよい。また、フェノール性水酸

基を有するものであれば、他の芳香環であってもよい。

【 0 0 7 7 】

【表 8】

p	X	q	A	Y	r	Z	s
0	NHCO	0	—	—	0	—	21
2	NHCO	0	—	—	0	—	18
2	NHCO	1	—	NHCONH	0	—	16
0	NHCO	1	—	NHCO	0	—	19
0	NHCO	1	—	NHCOCONH	0	—	18
0	NHCO	1	—	NHCO	3	NHCONH	18
2	NHCO	2	—	CONH	0	—	18
0	NHCO	5	—	NHCONH	0	—	18
0	NHCO	10	—	NHCOCONH	0	—	14
0	NHCO	2	—	CONHNHCO	0	—	17
2	NHCO	10	—	CONHCONH	0	—	16
0	NHCO	7	—	NHCONHCO	0	—	11
0	NHCO	6	—	CONHNHCONH	0	—	18
2	NHCO	11	—	NHCONHNHCO	0	—	17
0	NHCO	3	—	NHCONHNH	0	—	18
0	NHCO	5	—	SO ₂	0	—	18
0	NHCO	5	—	NHCO	5	NHCONH	14
2	NHCO	11	—	CONH	1	CONHNHCO	13
0	NHCO	1	p-phenylene	O	0	—	18
0	NHCO	2	p-phenylene	NHCONH	0	—	18
0	NHCO	4	—	OCO	0	—	15
0	NHCO	6	—	SCO	0	—	17
2	NHCO	2	—	OCONH	0	—	14
0	NHCO	10	—	S	0	—	20

特2001-050298

【0078】

【表9-1】

p	X	q	A	Y	r	Z	s
1	CONH	6	—	SO ₂	0	—	21
2	CONH	3	—	COO	0	—	18
1	CONH	1	—	NHCO	0	—	19
2	CONH	2	—	CONH	0	—	18
2	CONH	5	—	NHCONH	0	—	18
1	CONH	10	—	NHCOCONH	0	—	14
2	CONH	2	—	CONHNHCO	0	—	17
2	CONH	10	—	CONHCONH	0	—	16
3	CONH	7	—	NHCONHCO	0	—	11
1	NHCONH	6	—	CONHNHCONH	0	—	18
2	NHCONH	11	—	NHCOCONH	0	—	16
2	NHCONH	3	—	CONH	0	—	18
1	NHCONH	5	—	SO ₂	0	—	18
2	NHCONH	5	—	CONHNHCO	5	NHCONH	18
2	CONHNHCO	11	—	NHCO	0	—	14
1	CONHNHCO	6	—	O	6	NHCOCONH	18
2	CONHNHCO	2	p-phenylene	NHCONH	0	—	18
2	COO	1	—	NHCO	0	—	19
1	COO	5	—	NHCONH	0	—	18
2	COO	2	—	CONHNHCO	0	—	17
2	COO	7	—	NHCONHCO	0	—	11
2	COO	11	—	NHCONHNHCO	0	—	17
2	COO	3	—	NHCONHNH	0	—	18

【0079】

【表9-2】

p	X	q	A	Y	r	Z	s
1	COO	5	—	SO ₂	0	—	18
2	COO	11	—	CONH	1	CONHNHCO	14
2	COO	2	p-phenylene	NHCONH	0	—	18
3	SCO	5	—	NHCONH	0	—	18
2	COS	10	—	NHCOCONH	0	—	14
6	SCO	2	—	NHCONHNHCO	0	—	17
2	COS	10	—	NHCONHCO	0	—	16
2	CONH	7	—	CONHNHCO	0	—	11
1	CONH	6	—	CONHNHCONH	0	—	18
2	CONH	2	—	NHCONHNHCO	0	—	17
2	CONH	3	—	NHCONHNH	0	—	18
3	CONH	5	—	SO ₂	0	—	18
1	CONH	6	—	NHCO	5	NHCONH	18
2	CONH	11	—	CONH	1	—	14
2	CONH	4	—	O	0	NHCOCONH	18
1	CONH	2	p-phenylene	NHCONH	0	—	18
1	NHCOCONH	10	—	CONH	0	—	22
2	NHCOCONH	3	—	SO ₂	0	—	18
2	OCONH	4	—	NHCO	0	—	19
2	NHCOO	2	—	CONH	0	—	18
3	OSONH	5	—	NHCONH	0	—	18
2	NHSO ₂	10	—	NHCOCONH	0	—	14
1	NHSO ₂	2	—	CONHNHCO	0	—	17

【0080】

【表9-3】

p	X	q	A	Y	r	Z	s
2	NHSOO	7	—	NHCONHCO	0	—	11
3	SO ₂	6	—	CONHNHCONH	0	—	18
2	SO ₂	11	—	NHCONHNHCO	0	—	17
1	SO ₂	3	—	NHCONHNH	0	—	18
2	NHCO	1	—	NHCOCONH	0	—	16
2	NHCO	1	—	NHCONH	0	—	14
1	CONHNHCO	1	—	NHCONHNH	0	—	18
2	CONHNHCO	1	—	NHSO ₂	0	—	18
2	NHCONHCO	1	—	NHCONHCO	0	—	17
1	NHCONHCO	1	—	NHCO	10	NHCONH	18
2	CONHCO	1	—	NHNHCONH	0	—	12

【0081】

【表 10-1】

p	X	q	A	Y	r	Z	s
0	CONHCONH	8	—	SO ₂	0	—	18
0	CONHCONH	5	—	NHCO	5	NHCONH	18
0	CONHCONH	11	—	CONH	0	—	14
0	CONHCONH	2	p-phenylene	O	0	—	18
0	CONHCONH	2	p-phenylene	S	0	—	18
0	CONHCONH	2	p-phenylene	COO	0	—	21
0	CH=N	10	—	NHCOCONH	0	—	18
0	CH=N	1	—	NHCONH	0	—	20
0	CH=N	2	p-phenylene	CONH	0	—	18
0	CONH	0	—	—	0	—	22
0	COO	0	—	—	0	—	16
0	S	0	—	—	0	—	18
0	NHSO ₂	0	—	—	0	—	14
0	SO ₂	0	—	—	0	—	18
0	O	0	—	—	0	—	20
0	OCOO	0	—	—	0	—	18
0	SO ₂ NH	0	—	—	0	—	18
0	NHCONH	0	—	—	0	—	18
0	COS	0	—	—	0	—	14
0	SCO	0	—	—	0	—	17
0	NHSO ₂	0	—	—	0	—	18
0	NHCOO	0	—	—	0	—	22
0	NHSONH	0	—	—	0	—	18

【0082】

【表10-2】

p	X	q	A	Y	r	Z	s
0	N=CH	0	—	—	0	—	17
0	CO	0	—	—	0	—	15
0	CONHNHCO	0	—	—	0	—	18
0	OCO	0	—	—	0	—	17
0	CONH	0	—	—	0	—	16
0	SCOO	0	—	—	0	—	14
0	SCONH	0	—	—	0	—	18
0	NHCOCONH	0	—	—	0	—	18
1	NHCO	0	—	—	0	—	17
3	NHCO	0	—	—	0	—	15
2	NHCONH	0	—	—	0	—	18
1	NHCONH	0	—	—	0	—	16
4	CONHNHCO	0	—	—	0	—	17
2	CONHNHCO	0	—	—	0	—	21
2	NHCOCONH	0	—	—	0	—	18
2	CONHCONH	0	—	—	0	—	20
2	CONH	0	—	—	0	—	18

【0083】

【表 11-1】

p	X	q	A	Y	r	Z	s
0	NHCO	0	p-phenylene	O	0	—	22
0	NHCO	0	p-phenylene	NHCONH	0	—	18
0	CONH	0	p-phenylene	CONH	0	—	18
0	CONH	0	p-phenylene	CONHNHCO	0	—	17
0	NHSO ₂	0	p-phenylene	NHCO	0	—	19
0	S	0	p-phenylene	CONH	0	—	18
0	S	0	p-phenylene	NHCOO	0	—	18
0	S	0	p-phenylene	NHCOCONH	0	—	16
0	NHCONH	0	p-phenylene	NHCONH	0	—	14
0	NHCONH	0	p-phenylene	CONHNHCO	0	—	17
0	CH=N	0	p-phenylene	CONHCONH	0	—	16
0	N=CH	0	p-phenylene	S	0	—	18
0	NHCSNH	0	p-phenylene	COO	0	—	20
0	S	1	p-phenylene	NHCONH	0	—	18
0	S	2	p-phenylene	NHCONHNH	0	—	18
0	NHCO	1	p-phenylene	NHCONHCO	0	—	19
0	NHCO	2	p-phenylene	NHCO	0	—	17
0	CONH	2	p-phenylene	OCONH	0	—	18
0	CONH	1	p-phenylene	CONHNHCO	0	—	17
0	CONH	1	—	NHCO	0	—	21
0	CONH	2	—	NHCONH	0	—	18
0	S	2	—	NHCONH	0	—	19
0	S	10	—	NHCONH	0	—	18

【0084】

【表11-2】

p	X	q	A	Y	r	Z	s
0	S	2	—	CONHNHCO	0	—	17
0	S	2	—	CONHNHCONH	0	—	14
0	S	1	—	CONH	0	NHCONH	18
0	S	2	—	CONH	1	NHCO	17
1	CONH	1	—	NHCO	0	—	17
2	CONH	1	—	NHCONH	0	—	18
0	NHCO	1	—	CONH	0	—	18
0	NHCO	1	—	CONHNHCO	0	—	17
0	CONHNHCO	2	—	S	0	—	12
0	CONHNHCO	10	—	S	0	—	10
2	CONHNHCO	2	—	S	0	—	14
0	S	10	—	CONHNHCO	2	S	18
0	SO ₂ NHCONH	2	p-phenylene	NHCONH	0	—	18
0	SO ₂ NHCONH	0	p-phenylene	COO	0	—	18
0	SO ₂	10	—	NHCONH	0	—	18
0	SO ₂	6	—	CONHNHCO	0	—	19
0	SO ₂	0	p-phenylene	CONHNHCO	0	—	18

【0085】

本発明で用いる発色剤は電子供与性を示すものであり、それ自体無色あるいは淡色の染料前駆体（ロイコ染料）であり、とくに限定されず、従来公知のもの、たとえばフタリド系化合物、アザフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物などから選択できる。その発色

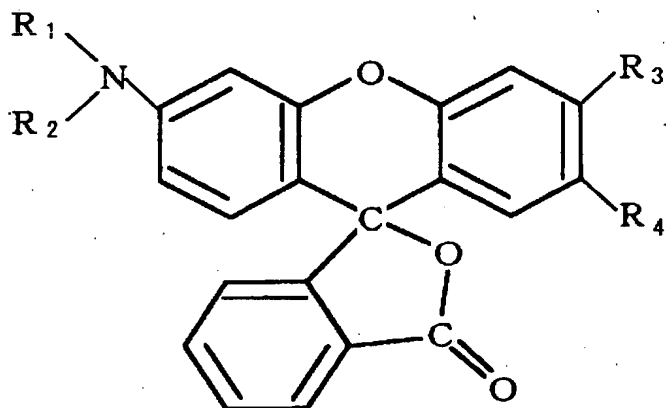
剤を以下に示す。

【0086】

本発明に用いる好ましい発色剤として下記の一般式の化合物がある。

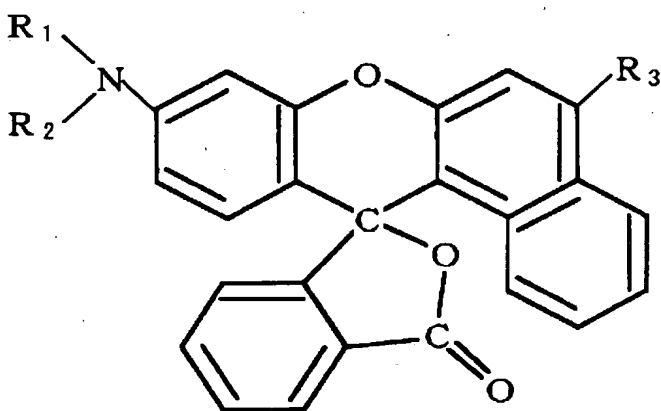
【0087】

【化4】



【0088】

【化5】



(但し、 R_1 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基、シクロアキル基または置換されていてもよいフェニル基を示す。フェニル基に対する置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキ

シ基、エトキシ基などのアルコキシ基またはハロゲン原子等が示される。 R_3 は水素原子、炭素数1～2のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わす。 R_4 は水素原子、メチル基、ハロゲン原子または置換されていても良いアミノ基を表わす。アミノ基に対する置換基としては、例えば、アルキル基、置換されていても良いアリール基、置換されていても良いアラルキル基を示す。ここでの置換基はアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基などである。)

【0089】

このような発色剤の具体例としては、例えば次の化合物が挙げられる。2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジ(n-ブチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソプロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソブチル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-sec-ブチル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-iso-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-イソプロピルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(m-トリフルロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-(2,4-ジメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(N-エチル-p-トルイジノ)-3-メチル-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-(N-エチル-p-トルイジノ)-3-メチル-6-(N-プロピル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-アニリノ-6-(N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-
 -(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロ
 アニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、2-(m-トリフロロメチルアニ
 リノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(p-アセチルアニリノ)-6-
 (N-n-アミル-N-n-ブチルアミノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-
 6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-(
 N-メチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-
 -(N-エチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ
 -6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-
 (N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(ジ-p-メチルベンジルア
 ミノ)-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(α -フェニル
 エチルアミノ)-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-メチル
 アミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N
 -エチルアニリノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-プロピルアニリ
 ノ)フルオラン、2-エチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フル
 オラン、2-メチルアミノ-6-(N-メチル-2,4-ジメチルアニリノ)フ
 ルオラン、2-エチルアミノ-6-(N-エチル-2,4-ジメチルアニリノ)
 フルオラン、2-ジメチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2
 -ジメチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-ジエチルアミ
 ノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ジエチルアミノ-6
 -(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ジプロピルアミノ-6-(
 N-メチルアニリノ)フルオラン、2-ジプロピルアミノ-6-(N-エチルア
 ニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2
 -アミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-プ
 ロピルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ
)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-p-トルイジノ)フルオラン、2-アミノ-
 6-(N-メチル-p-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-
 エチル-p-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-プロピル-

p-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-プロピル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチル-p-クロロアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチル-p-クロロアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-プロピル-p-クロロアニリノ)フルオラン、2,3-ジメチル-6-ジメトリアミノフルオラン、3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ブロモ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-クロロ-6-ジプロピルアミノフルオラン、3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-ブロモ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-クロロ-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、2-クロロ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(2,3-ジクロロアニリノ)-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、1,2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、1,2-ベンゾ-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、1,2-ベンゾ-6-ジブチルアミノフルオラン、1,2-ベンゾ-6-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)フルオラン、1,2-ベンゾ-6-(N-エチル-N-トルイジノ)フルオラン、その他。

【0090】

本発明において好ましく用いられる他の発色剤の具体例を示すと、以下の通りである。2-アニリノ-3-メチル-6-(N-2-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-(p-クロロアニリノ)-6-(N-n-オクチルアミノ)フルオラン、2-(p-クロロアニリノ)-6-(N-n-パルミチルアミノ)フルオラン、2-(p-クロロアニリノ)-6-(ジ-n-オクチルアミノ)フルオラン、2-ベンゾイルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(o-メトキシベンゾイルアミノ)-6-(N-メチル-

p-トルイジノ)フルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-メトキシ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(α -フェニルエチルアミノ)-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(p-トルイジノ)-3-(t-ブチル)-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(o-メトキシカルボニルアミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アセチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、4-メトキシ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-クロロ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(α -フェニルエチルアミノ)-4-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(N-ベンジル-p-トリフロロメチルアニリノ)-4-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ピロリジノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ピロリジノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)フルオラン、2-メシジノ-4', 5'-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ピロリジノフルオラン、2-(α -ナフチルアミノ)-3, 4-ベンゾ-4'-ブromo-6-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)フルオラン、2-ピペリジノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(N-n-プロピル-p-トリフロロメチルアニリノ)-6-モルフォリノフルオラン、2-(ジ-N-p-クロロフェニル-メチルアミノ)-6-ピロリジノフルオラン、2-(N-n-プロピル-m-トリフロロメチルアニリノ)-6-モルフォリノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(N-エチル-N-n-オクチルアミノ)フルオラン、1, 2-ベンゾ-6-ジアリルアミノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(N-エトキシエチル-N-エチルアミノ)フルオラン、ベンゾロイコメチレンブルー、2-[3, 6-ビス(ジエチルアミノ)]-6-(o-クロロアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム、2-[3, 6-ジエチルアミノ)]-9-(

o-クロロアニリノ) キサンチル安息香酸ラクタム、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -フタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド (別名クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス- (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジエチルアミノフタリド、3, 3-ビス- (p-ジメチルアミノフェニル) -6-クロロフタリド、3, 3-ビス- (p-ジブチルアミノフェニル) フタリド、3- (2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル) -3- (2-ヒドロキシ-4, 5-ジクロロフェニル) フタリド、3- (2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル) -3- (2-メトキシ-5-クロロフェニル) フタリド、3- (2-ヒドロキシ-4-ジメトキシアミノフェニル) -3- (2-メトキシ-5-クロロフェニル) フタリド、3- (2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル) -3- (2-メトキシ-5-ニトロフェニル) フタリド、3- (2-ヒドロキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -3- (2-メトキシ-5-メチルフェニル) フタリド、3- (2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル) -3- (2-ヒドロキシ-4-クロロ-5-メトキシフェニル) フタリド、3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレンスピロ (9, 3') -6'-ジメチルアミノフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) -3- (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -7-アザフタリド、3, 3-ビス (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -4-アザフタリド、3, 3-ビス (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) -7-アザフタリド、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、6'-ブromo-2'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロピラン、その他。

【0091】

記録層中の発色剤と顕色剤の割合は、使用する化合物の組み合わせにより適切な範囲が変化するが、おおむねモル比で発色剤1に対し顕色剤が0.1~20の範囲であり、好ましくは0.2から10の範囲である、この範囲より顕色剤が少

なくても多くても発色状態の濃度が低下し、問題となる。また、発色剤と顕色剤は、マイクロカプセル中に内包して用いることもできる。

【0092】

記録層中の発色成分と樹脂の割合は、発色成分1に対して0.1～10が好ましく、これより少ないと記録層の熱強度が不足し、これより多い場合には発色濃度が低下して問題となる。

【0093】

記録層の形成には、前記の顕色剤、発色剤および架橋状態の樹脂を含む硬化性樹脂ならびに塗液溶媒よりなる混合物を均一に混合分散させて調製した塗液を用いる。塗液調製に用いられる溶媒の具体例としては、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、メチルイソカルビノールなどのアルコール類；アセトン、2-ブタノン、エチルアミルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、シクロヘキサノンなどのケトン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、3，4-ジヒドロ-2H-ピランなどのエーテル類；2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテートなどのグリコールエーテルアセテート類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、エチレンカーボネートなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、*iso*-オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、1，2-ジクロルエタン、ジクロロプロパン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドンなどのピロリドン類等を例示することができる。

【0094】

塗液調整に用いられる溶媒は2種類以上混合して用いることもできる。成膜性を向上させるために低沸点溶媒と高沸点溶媒を混合して用いることが好ましい。

【0095】

塗液調整は、ペイントシェーカー、ボールミル、アトライター、三本ロールミル、ケディーミル、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル等公知の塗液分散装置を用いて行うことができる。また、上記塗液分散装置を用いて各材料を溶媒中に分散しても良いし、各々単独で溶媒中に分散して混ぜ合わせても良い。更に、加熱溶解して急冷または徐冷によって析出させても良い。

【0096】

記録層を設ける塗工方法については特に制限はなく、ブレード塗工、ワイヤーバー塗工、スプレー塗工、エアナイフ塗工、ビード塗工、カーテン塗工、グラビア塗工、キス塗工、リバースロール塗工、ディップ塗工、ダイ塗工等公知の方法を用いることができる。

【0097】

記録層は、塗布・乾燥後、必要に応じて硬化処理を行う。熱で架橋するものであれば高温槽等を用いて熱処理すれば良く、また紫外線硬化・電子線硬化であれば、それぞれ公知の硬化装置を用いれば良い。例えば、紫外線照射の際の光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、水銀キセノンランプ、フラッシュランプなどがあるが、前記した光重合開始剤及び光重合促進剤の紫外線吸収波長に対応した発光スペクトルを有する光源を使用すればよい。また、紫外線照条件としては、樹脂を架橋させるために必要な照射エネルギーに応じて、ランプ出力、搬送速度を決めればよい。また、電子線照射装置としては、照射面積、照射線量などの目的に応じて、走査形、非走査形いずれかを選べば良く、照射条件としては、樹脂を架橋するのに必要な線量に応じて、電子流、照射幅、搬送速度を決めれば良い。記録層の膜厚は1～20 μm の範囲が好ましく、より好ましくは3～10 μm である。

【0098】

本発明の可逆性感熱記録媒体の支持体としては、紙、樹脂フィルム、合成紙、金属箔、ガラスまたはこれらの複合体などであり、記録層を保持できるものであればよい。

支持体厚さは用途により任意に選択できる。

【0099】

また、支持体表面の一部若しくは裏面一部若しくは全面に情報記憶部を設けることができる。情報記憶部としては磁気ストライプ、磁気記録層などの磁気記憶部、ICチップ、光記憶部などがあるがこれに限定されることではない。

【0100】

さらに、支持体裏面に接着剤層又は粘着剤層を設けて感熱記録ラベルとして用いることも可能である。このラベルシートは被貼着体と貼り合わされる。被貼着体としては、例えばクレジットカード等の塩ビカード、ICカード及びICチップ、IDカード、紙、フィルム、合成紙、ボーディングパス、定期券、ディスクカートリッジ、テープカセット、CD-R、CD-WR、DVD等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0101】

支持体裏面に接着剤層を設けた感熱記録ラベルにて熱圧着を行ない被貼着体と貼り合わされた感熱記録媒体において、保護層に含有される滑剤の融点は熱圧着温度以上であることが好ましい。なぜなら該滑剤の融点が熱圧着温度以下となると熱圧着時に該滑剤が溶解し、圧着ヘッドへ転写し圧着ヘッド及び感熱記録媒体の汚れの原因となるからである。

【0102】

本発明の感熱記録媒体の基本層構成としては図5に示すものが挙げられ、他にも具体例として図6(a)～(n)に例示のものが挙げられるがこれに限ったものではない。

【0103】

本発明の可逆性感熱記録媒体には、必要に応じて記録層の塗布特性や発色消色特性を改善したり制御するための添加剤を用いることができる。これらの添加剤には、例えば分散剤、界面活性剤、導電剤、充填剤、滑剤、酸化防止剤、光安定化剤、紫外線吸収剤、発色安定化剤、消色促進剤などがある。

【0104】

記録層の形成には、先に示した架橋状態の樹脂を含む硬化性樹脂と共に各種熱可塑性樹脂を併用しても良く、この際に用いられるバインダー樹脂としては、例

えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系共重合体などがある。

【0105】

＜保護層＞

本発明の保護層は、少なくともフィラー及び硬化性樹脂を含有するものである。硬化性樹脂は前記記録層に用いられた硬化性樹脂を用いることができる。

【0106】

保護層に用いられるフィラーとしては、無機フィラーと有機フィラーに分けることができる。無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；無水ケイ酸、含水ケイ酸、含水ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸カルシウムなどのケイ酸塩；アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化カルシウムなどの酸化物；水酸化アルミニウムなどの水酸化物等が挙げられ、この中から特に平均粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いることによって、機械的耐久性に対してより優れた効果を発揮する。また、この中でも平均粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを用いることによって、可逆性感熱記録媒体の耐光性を向上させることができる。このような無機フィラーとしては、酸化亜鉛、酸化インジウム、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニア、酸化スズ、酸化セリウム、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ビスマス、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化トリウム、酸化ハフニウム、酸化モリブデン、鉄フェライト、ニッケルフェライト、コバルトフェライト、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムのような金属酸化物およびこれらの複合酸化物、硫化亜鉛、硫酸バリウムのような金属硫化物あるいは硫酸化合物、チタンカーバイド、シリコンカーバイド、モリブデンカーバイド、タンゲステンカーバイド、タンタルカーバイドのような金属炭化物、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、窒化チタニウム、窒化ニオブ、窒化ガリウムのような金属窒化物等が挙げられる。

【0107】

有機フィラーとしては、シリコーン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン、ポリスチレン、ポリスチレン・イソプレン、スチレンビニルベンゼンなどのスチレン系樹脂、塩化ビニリデンアクリル、アクリルウレタン、エチレンアクリルなどのアクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられ、この中から特に平均粒径 $6\mu\text{m}$ 以下のものを用いることによって、機械的耐久性に対してより優れた効果を発揮する。本発明では有機フィラーを単独で用いることもできるが、2種類以上含まれてもよく、複合粒子であっても良い。また、形状としては球状、粒状、板状、針状等が挙げられるが、この中でも特に球状粒子のものを用いることによって、より機械的耐久性に対して優れた効果を発揮する。

【0108】

この中でも好ましいのは吸油量が $20\text{ml}/100\text{g}$ 以上のフィラーである。更に好ましくは $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上であり、また更に好ましくは $100\text{ml}/100\text{g}$ 以上のフィラーである。保護層に吸油量の高いフィラーを含有させることによって、感熱記録媒体の印字消去における高温加熱時融解した滑剤を吸着させることにより、滑剤の流出を防ぎ滑性効果が繰り返し印字消去によって低下することを抑える働きがあるからである。

【0109】

保護層の膜厚は $0.1\sim 20\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.3\sim 10\mu\text{m}$ である。また、保護層中のフィラーの含有量は体積分率で $1\sim 95\%$ 、より好ましくは $5\sim 75\%$ である。保護層中に有機紫外線吸収剤を含有しても良く、その含有量はバインダー 100 重量部に対して $0.5\sim 10$ 重量部の範囲が好ましい。

【0110】

保護層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、保護層の塗工法、保護層の乾燥、効果方法等は、上記記録層で用いられた公知の方法を用いることができる

が、溶媒は本発明における滑剤を10%以上溶解しない溶媒を若しくは混合溶媒を用いることが好ましく、更に好ましくは5%以下である。何故なら滑剤の塗液に対する溶解性が高いと保護層成膜時に滑剤が保護層表面に析出し、印刷性等の2次加工性に悪影響を与えるからである。

【0111】

本発明における感熱記録媒体保護層表面の表面粗さ R_z 及び S_m はJIS B 0601法に基づき測定されるもので、 R_z とは塗膜表面10点平均粗さを表わし、 S_m は平均山間隔を表わす。但しカットオフ値0.8mm、測定長さ2.5mm、走査速度0.3mm/s、触針曲率半径5 μ mの条件にて測定されたものとする。測定装置は、表面粗さ形状測定装置サーフコム570A（東京精密社製）を用いた。

【0112】

この様な条件で測定された表面粗さ R_z が1.5 μ m以下となると、ヘッドマッチング性の低下によるなるスティッキング、搬送不良が発生すると共にサーマルヘッドに付着したカス取り機能の低下が発生してしまう。

従って、本発明の感熱記録媒体表面の R_z は1.5 μ m以上であることが好ましい。なぜならサーマルヘッドと前記感熱記録媒体の接地面個々の表面積を減少させ印字消去時の感熱記録媒体にかかる応力の低下をもたらすサーマルヘッドに対するマッチング性が改善されるからであり、さらに削り取ったカスを送り出すためのギャップがサーマルヘッドと感熱記録媒体の隙間に生じるためサーマルヘッドに付着したカス取り機能に優れたものとなる。更に好ましくは2.0 μ m以上である。また R_z が5.0 μ m以上になると前記接地面の空気層が大きくなり滑剤による空気層を埋める効果が不十分となり、印字感度の低下、印字感度のバラツキ、消去不良、消去エネルギー範囲のバラツキ、印字消去における外気温の影響が大きくなる等の不具合が発生する。従って、安定した印字消去特性を得るために R_z は5.0 μ m以下が好ましく、更に好ましくは4.0 μ m以下である。また、印字部の色調が媒体表面の光散乱により、大きく低下してしまう。従って、安定な視認性を得るために感熱記録媒体表面の R_z は3.5 μ m以下が好ましく、更に好ましくは3.0 μ m以下である。

【0113】

S_m/R_z が200より大きくなるとサーマルヘッドに付着したカス取り機能の低下が発生してしまう。

従って、本発明の感熱記録媒体表面の S_m/R_z は200以下であることが好ましい。 S_m/R_z は媒体表面の凸部と凸部間の距離の比を表わしたものである。

この比が大きくなると感熱記録媒体とサーマルヘッド接地面の当たりが不安定となり、前記感熱記録媒体表面凸部に過剰な応力が加わることにより前記媒体表面の破壊が生じヘッドマッチング性が低下するからである。また、空気層が大きくなることで滑剤の空気層を埋める効果が不十分となり、前記感熱記録媒体記録層へのエネルギー伝達に差が生じてしまうことにより安定した印字消去特性が得られない。更に好ましくは100以下である。また、 S_m/R_z が30未満となると印字部の色調が媒体表面の光の散乱により大きく低下してしまう。従って、安定な視認性を得るために感熱記録媒体表面の S_m/R_z は30以上であり更に好ましくは50以上である。

【0114】

本発明における感熱記録媒体表面の塗膜強度はJISK5400-1990法に基づき測定されるものであり、2/5未満の剥離を示す硬度を値とする。

この様な条件にて測定された表面塗膜強度がHB以下だと印字/消去時の機械的負荷に耐えられず媒体表面が削れ媒体塗膜の破壊、削れカスのサーマルヘッドへの付着による印字切れが発生する。よって本発明における感熱記録媒体表面の感熱層側表面からの塗膜強度はF以上であり、更にH以上であることが好ましい。

【0115】

本発明の可逆性感熱記録媒体は、基本的に支持体上に上記の感熱記録層及び滑剤を含有する保護層が設けられたものであるが、記録媒体としての特性を向上するため、接着層、中間層、アンダーコート層、バックコート層、などを設けることができる。

【0116】

保護層に用いる樹脂としては、前記の硬化性樹脂の他にポリビニルアルコール、スチレン無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

【0117】

＜中間層＞

記録層と保護層の接着性向上、保護層の塗布による記録層の変質防止、保護層中の添加剤の記録層への移行を防止する目的で、両者の間に中間層を設けることが好ましく、これによって発色画像の保存性が改善できる。また、記録層の上に設置される保護層、中間層には、酸素透過性の低い樹脂を用いることが耐光性を向上させる上で好ましい。これにより記録層中の発色剤および顕色剤の酸化を防止または低減することが可能になる。

【0118】

中間層に用いられる樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系共重合体、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン、ゼラチン、カゼイン類等公知材料が用いられるが、この中でも特に上記の記録層、保護層で用いられた硬化性樹脂を用いると耐久性の点でより好ましく、上記の保護層で用いられたフィラーを添加すると耐光性の点でより好ましい。

【0119】

中間層の膜厚は0.1～20 μm の範囲が好ましく、より好ましくは0.3～10 μm である。また、中間層中のフィラーの含有量は体積分率で1～95%、

より好ましくは5～75%である。中間層中に有機紫外線吸収剤を含有しても良く、その含有量はバインダー100重量部に対して0.5～10重量部の範囲が好ましい。

【0120】

中間層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、中間層の塗工方法、中間層の乾燥・硬化方法等は、上記保護層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【0121】

<その他>

また、印加した熱を有効に利用するため、支持体と記録層の間に断熱性のアンダーコート層を設けることができる。断熱層は、有機または無機の微小中空体粒子をバインダー樹脂を用いて塗布することにより形成できる。支持体と記録層の接着性の改善や支持体への記録層材料の浸透防止を目的としたアンダーコート層を設けることもできる。

【0122】

アンダーコート層には、前記の記録層用の樹脂と同様の樹脂を用いることができる。また、記録層およびアンダーコート層には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、カオリン、タルクなどの無機フィラーおよび／または各種有機フィラーを含有させることができる。その他、滑剤、界面活性剤、分散剤などを含有させることもできる。

【0123】

本発明の可逆性感熱記録媒体を用いて発色画像を形成させるためには、いったん発色温度以上に加熱したのち急冷されるようにすればよい。具体的には、例えばサーマルヘッドやレーザー光で短時間加熱すると記録層が局部的に加熱されるため、直ちに熱が拡散し急激な冷却が起こり、発色状態が固定できる。一方、消色させるためには適当な熱源を用いて比較的長時間加熱し冷却するか、発色温度よりやや低い温度に一時的に加熱すればよい。長時間加熱すると記録媒体の広い範囲が昇温し、その後の冷却は遅くなるため、その過程で消色が起きる。この場合の加熱方法には、熱ローラー、熱スタンプ、熱風などを用いてもよいし、サー

マルヘッドを用いて長時間加熱してもよい。記録層を消色温度域に加熱するためには、例えばサーマルヘッドへの印加電圧やパルス幅を調節することによって、印加エネルギーを記録時よりやや低下させればよい。この方法を用いれば、サーマルヘッドだけで記録・消去ができ、いわゆるオーバーライトが可能になる。もちろん、熱ローラー、熱スタンプによって消色温度域に加熱して消去することもできる。

【0124】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中の「部」および「%」はいずれも重量を基準とするものである。

<記録層Aの作成>

ベヘン酸（ミヨシ油脂社製、B-95）	5部
エイコ酸2酸（岡村製油社製、SL-20-90）	5部
塩化ビニル系共重合体（MRレジンMR110、日本ゼオン社製）	30部
アダクト型ヘキサメチレンジイソシアネート75%酢酸エチル溶液 （コロネートL、日本ポリウレタン社製）	3部
コロネート当量比1.0	
THF	100部
トルエン	50部

よりなる溶液を約50 μ m厚の透明なポリエステルフィルム（テイジン社製、HLS50）上にワイヤーバーで塗布し、120℃で3分間加熱乾燥して可逆性感熱記録層（約10 μ m厚）を設けた。

この記録層Aの第1の特定温度は43℃、第2の特定温度は90℃、第3の特定温度は115℃、第4の特定温度は125℃であった。

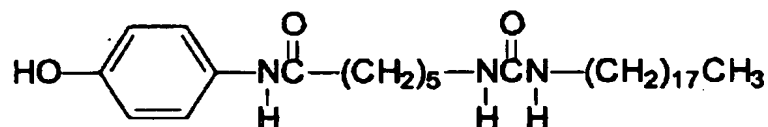
【0125】

<記録層Bの作成>

2-アニリノ-3-メチル6-ジエチルアミノフルオラン （保土谷化学社製、ODB）	4.5部
下記の構造の顔色剤（ミヨシ油脂社製、RP-35）	15部

【0126】

【化6】

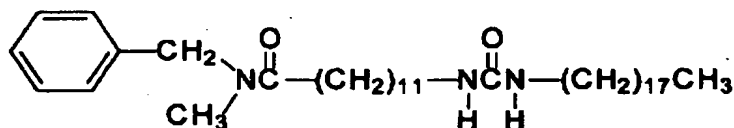


下記の構造の顔色剤（ミヨシ油脂社製、RA-171）

3部

【0127】

【化7】



下記の構造の顔色剤（日本化成社製、RA-67）

3部

【0128】

【化8】



アクリルポリオール樹脂50%溶液

（三菱レーヨン社製、FR4754）

61部

【0129】

上記組成物をペイントシェーカーにて粒径0.1～1.5 μmまで粉碎分散した。得られた分散液にアダクト型ヘキサメチレンジイソシアネート75%酢酸エチル溶液（日本ポリウレタン社製、コロネートHL）20部を加え、良く攪拌し記録層塗布液を調製した。上記組成の記録層塗布液を、日本加工紙株式会社製の厚さ250 μmの白色PETフィルム（裏面磁気層付き）上にワイヤーバーを用い塗布し、120℃で乾燥した後、100℃で10分、60℃で48時間加熱して、膜厚約10 μmの記録層を設けた。

この記録層Bの第1の特定温度は43℃、第2の特定温度は120℃、第3の特定温度は170℃、第4の特定温度は190℃であった。

【0130】

＜中間層塗布液の作成＞

アクリルポリオール樹脂 50%溶液

(三菱レーヨン社製、LR327) 3部

酸化亜鉛微粒子 30%分散液 (住友セメント社製、ZS303) 7部

アダクト型ヘキサメチレンジイソシアネート 75%酢酸エチル溶液

(日本ポリウレタン社製、コロネートHL) 1. 5部

MEK 7部

を加え、良く攪拌し中間層塗布液を調製した。

【0131】

保護層塗布液の作成

＜保護層塗布液A＞

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(日本化薬社製、KAYARAD DPHA) 3部

ウレタンアクリレートオリゴマー

(根上工業社製、アートレジンUN-3320HA) 3部

ジペンタエリスリトールカプロラク톤のアクリル酸エステル

(日本化薬社製、KAYARAD DPCA-120) 3部

タルク 1部

(富士タルク工業社製、LMS-300、吸油量46ml/100g)

光重合開始剤 (日本チバガイギー社製、イルガキュア184) 0. 5部

イソプロピルアルコール 11部

上記組成物をペイントシェーカーにて粒径 $2\mu\text{m}$ まで粉碎し攪拌し、粒径 $3.0\mu\text{m}$ に分散したステアリン酸亜鉛 (融点 107°C 、SL-1000、境化学工業社製) を0. 05部添加し、攪拌した塗布液を作成した。

【0132】

＜保護層塗布液B＞

保護層Aのステアリン酸亜鉛の粒径を $2.0\mu\text{m}$ とした以外は同様にして塗布液を作成した。

【0133】

<保護層塗布液C>

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(日本化薬社製、KAYARAD DPHA) 1. 5部

ウレタンアクリレートオリゴマー

(根上工業社製、アートレジンUN-3320HA) 4. 5部

ジペンタエリスリトールカプロラク톤のアクリル酸エステル

(日本化薬社製、KAYARAD DPCA-120) 3部

シリカ 1部

(水澤化学工業、P-526、吸油量235ml/100g)

光重合開始剤(日本チバガイギー社製、イルガキュア184) 0. 5部

イソプロピルアルコール 11部

上記組成物をペイントシェーカーにて粒径3 μ mまで粉碎し攪拌し、粒径1.0 μ mの高純度ベヘン酸アמיד(融点98℃、ダイヤミッドBL、日本化薬社製)を0.09部添加し、攪拌した塗布液を作成した。

【0134】

<保護層塗布液D>

保護層塗布液Cの高純度ベヘン酸アמידをステアリン酸亜鉛(融点107℃、SL-1000、境化学工業社製)とした以外は保護層塗布液Cと同様にして塗布液を作成した。

【0135】

<保護層塗布液E>

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(日本化薬社製、KAYARAD DPHA) 1. 5部

ウレタンアクリレートオリゴマー

(根上工業社製、アートレジンUN-3320HA) 4. 5部

ジペンタエリスリトールカプロラク톤のアクリル酸エステル

(日本化薬社製、KAYARAD DPCA-120) 3部

シリカ 0. 5部

(水澤化学工業、P-526、吸油量235ml/100g)

光重合開始剤 (日本チバガイギー社製、イルガキュア184) 0.5部

イソプロピルアルコール 11部

上記組成物をペイントシェーカーにて粒径3 μ mまで粉碎し攪拌し、タルク (富士タルク工業社製、LMS-300、吸油量46ml/100g) を0.5部、粒径1.0 μ mのオレイン酸アマイド (融点75℃、ダイヤモンドO-200、日本化薬社製) を0.06部、ステアリン酸カルシウム (融点155℃、SC-1000、境化学工業社製) 0.02部を添加し、攪拌した塗布液を作成した。

【0136】

<保護層塗布液F>

ウレタンアクリレートモノマー75%混合溶液

(大日本インキ社製、C7-157) 10部

イソプロピルアルコール 5部

上記組成物を攪拌した塗布液を作成した。

【0137】

<保護層塗布液G>

ウレタンアクリレートモノマー75%混合溶液

(大日本インキ社製、C7-157) 10部

イソプロピルアルコール 5部

上記組成物にポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン (BYK-344、ビツケミー社製) を0.03部添加、攪拌した塗布液を作成した。

【0138】

<保護層塗布液H>

ウレタンアクリレートモノマー75%混合溶液

(大日本インキ社製、C7-157) 10部

シリカ

(水澤化学工業、P-526、吸油量235ml/100g) 0.3部

イソプロピルアルコール 2.5部

を攪拌した塗布液を作成した。

【0139】

<保護層塗布液 I>

エステルアクリレートモノマー 60%混合溶液

(タルク 1%、シリカ 0.5%、JSR社製、Z-7010) 10部

イソプロピルアルコール 2.5部

上記組成物に粒径 2.0 μm のステアリン酸カルシウム (融点 155℃、SC-1000、境化学工業社製) を 0.06 部添加、攪拌した塗布液を作成した。

【0140】

実施例 1

記録層 B 上に中間層塗布液をワイヤーバーを用い塗布し、90℃で乾燥した後、60℃で 48 時間加熱して、膜厚約 1.5 μm の中間層を設けた。その上に保護層塗布液 A をワイヤーバーで塗布し、90℃で 1 分間加熱乾燥後、80 W/cm の紫外線ランプで架橋させて保護層 (約 3 μm 厚) を設けた可逆感熱記録媒体を作成した。

【0141】

実施例 2

実施例 1 の保護層液 A を保護層液 B とした以外は実施例 1 と同様にして可逆感熱記録媒体を作成した。

【0142】

実施例 3

実施例 1 の保護層液 A を保護層液 C とした以外は実施例 1 と同様にして可逆感熱記録媒体を作成した。

【0143】

実施例 4

実施例 1 の保護層液 A を保護層液 D とした以外は実施例 1 と同様にして可逆感熱記録媒体を作成した。

【0144】

実施例 5

実施例 1 の保護層液 A を保護層液 E とした以外は実施例 1 と同様にして可逆感熱記録媒体を作成した。

【 0 1 4 5 】

比較例 1

記録層 A 上に保護層塗布液 F をワイヤーバーで塗布し、90℃で1分間加熱乾燥後、80W/cmの紫外線ランプで架橋させて保護層（約3μm厚）を設けた可逆感熱記録媒体を作成した。

【 0 1 4 6 】

比較例 2

記録層 B 上に中間層塗布液をワイヤーバーを用い塗布し、90℃で乾燥した後、60℃で48時間加熱して、膜厚約1.5μmの中間層を設けた。その上に保護層塗布液 G をワイヤーバーで塗布し、90℃で1分間加熱乾燥後、80W/cmの紫外線ランプで架橋させて保護層（約3μm厚）を設けた可逆感熱記録媒体を作成した。

【 0 1 4 7 】

比較例 3

記録層 B 上に中間層塗布液をワイヤーバーを用い塗布し、90℃で乾燥した後、60℃で48時間加熱して、膜厚約10μmの中間層を設けた。その上に保護層塗布液 H をワイヤーバーで塗布し、90℃で1分間加熱乾燥後、80W/cmの紫外線ランプで架橋させて保護層（約3μm厚）を設けた可逆感熱記録媒体を作成した。

【 0 1 4 8 】

比較例 4

記録層 B 上に中間層塗布液をワイヤーバーを用い塗布し、90℃で乾燥した後、60℃で48時間加熱して、膜厚約10μmの中間層を設けた。その上に保護層塗布液 I をワイヤーバーで塗布し、90℃で1分間加熱乾燥後、80W/cmの紫外線ランプで架橋させて保護層（約3μm厚）を設けた可逆感熱記録媒体を作成した。

【 0 1 4 9 】

(消去安定性評価)

感熱記録装置として、九州松下社製リライターライタ R-3000 を用い、各サンプルの消去印字エネルギー設定にて全面消去印字（市松模様、図 7 参照）、全面消去を繰り返し合計 5 サイクル行ない、各全面消去時の消去部の反射濃度を測定した。また、印字消去時の搬送音を評価した。印字・消去 OD はマクベス RD-914 にて測定した。結果を表 12、表 13 に示す。

【0150】

(表面埃付着性評価)

サンプル表面にトナーを降りかけ、払い落としたときのトナーの張り付きを目視にて評価した。結果を表 13 に示す。

【0151】

【表 12】

	特定温度				滑剤の融点(℃)	表面粗さ	
	第 1	第 2	第 3	第 4		Rz	Sm/Rz
実施例 1	40	120	170	190	107	4.02	25.3
実施例 2					107	1.24	301.2
実施例 3					98	2.50	48.2
実施例 4					107	2.72	43.6
実施例 5					75,155	2.65	51.6
比較例 1	43	90	115	125	---	計測不能	—
比較例 2	40	120	170	190	---	計測不能	—
比較例 3					---	3.82	30.4
比較例 4					155	1.21	248.3

【0152】

【表 13-1】

サンプル名:地 肌OD	繰り返し 回数	消去最大O D	消去最小O D	消去平均O D	全5回平均 OD (地肌との 差)	搬送音	表面埃付 着
実施例 1 0.08	1回目	0.10	0.08	0.09	0.10 (0.02)	やや有り	付着なし
	2回目	0.11	0.08	0.10			
	3回目	0.10	0.08	0.09			
	4回目	0.12	0.08	0.10			
	5回目	0.10	0.08	0.09			
実施例 2 0.08	1回目	0.09	0.08	0.09	0.09 (0.01)	無し	
	2回目	0.09	0.08	0.09			
	3回目	0.10	0.08	0.09			
	4回目	0.10	0.08	0.09			
	5回目	0.09	0.08	0.09			
実施例 3 0.08	1回目	0.09	0.08	0.09	0.09 (0.01)	無し	
	2回目	0.09	0.08	0.09			
	3回目	0.09	0.08	0.09			
	4回目	0.09	0.08	0.09			
	5回目	0.10	0.08	0.09			
実施例 4 0.08	1回目	0.09	0.08	0.09	0.09 (0.01)	無し	
	2回目	0.09	0.08	0.09			
	3回目	0.10	0.08	0.09			
	4回目	0.10	0.08	0.09			
	5回目	0.10	0.08	0.09			
実施例 5 0.08	1回目	0.09	0.08	0.09	0.09 (0.01)	無し	
	2回目	0.10	0.08	0.09			
	3回目	0.10	0.08	0.09			
	4回目	0.09	0.08	0.09			
	5回目	0.10	0.08	0.09			

【0153】

【表 13-2】

サンプル名:地 肌OD	繰り返し 回数	最大OD	最小OD	平均OD	全5回平均 OD (地肌との 差)	搬送音	表面埃付 着
比較例 1 1.08	1回目	1.10	0.56	0.86	0.78 (0.40)	有り	付着無し
	2回目	1.13	0.34	0.75			
	3回目	0.86	0.68	0.75			
	4回目	1.17	0.54	0.98			
	5回目	0.75	0.35	0.68			
比較例 2 0.08	1回目	0.13	0.09	0.12	0.12 (0.04)	やや有り	付着有り
	2回目	0.12	0.10	0.11			
	3回目	0.13	0.10	0.12			
	4回目	0.12	0.10	0.11			
	5回目	0.12	0.10	0.11			
比較例 3 0.08	1回目	0.15	0.14	0.14	0.13 (0.05)	無し	付着無し
	2回目	0.15	0.13	0.14			
	3回目	0.14	0.12	0.13			
	4回目	0.13	0.12	0.13			
	5回目	0.13	0.12	0.13			
比較例 4 0.08	1回目	0.10	0.09	0.10	0.12 (0.04)	やや有り	付着無し
	2回目	0.15	0.10	0.12			
	3回目	0.11	0.09	0.10			
	4回目	0.13	0.11	0.12			
	5回目	0.12	0.10	0.11			

【0154】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明により、サーマルヘッドマッチング性に優れ、消去残りが少なく安定した消去性を実現し、且つ保存性に優れた可逆性感熱記録媒体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

温度－透明度変化を表わした図である。

【図 2】

温度－発色濃度変化を表わした図である。

【図 3】

熱による透明度の変化の特性を表わした他の図である。

【図 4】

熱による発色濃度の変化の特性を表わした他の図である。

【図 5】

本発明の感熱記録媒体の基本層構成の一例を示す図である。

【図 6】

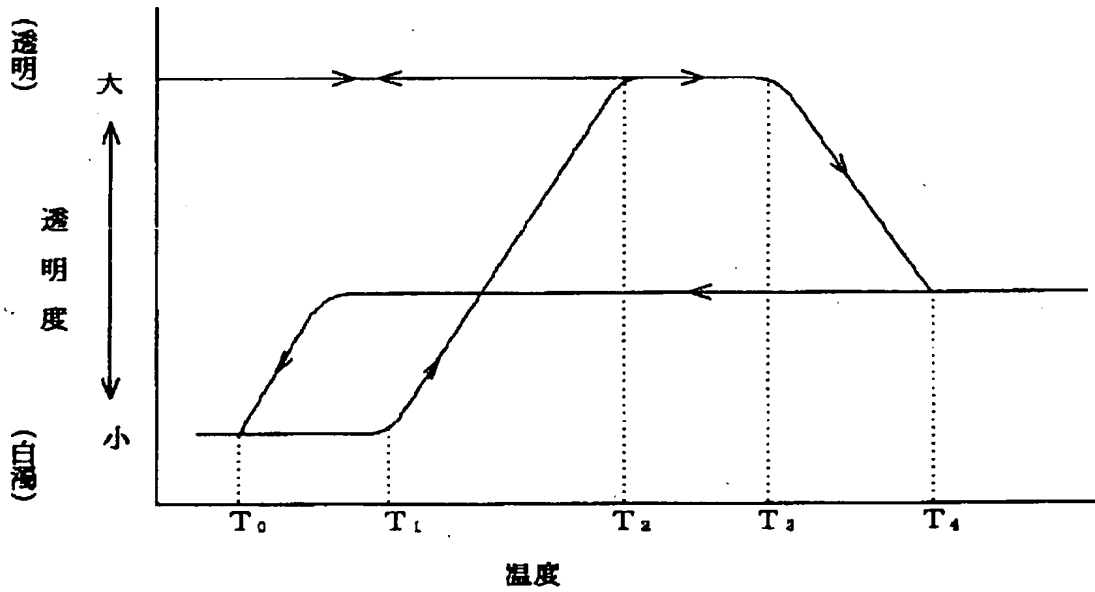
本発明の感熱記録媒体の基本層構成の他の例を示す図である。

【図 7】

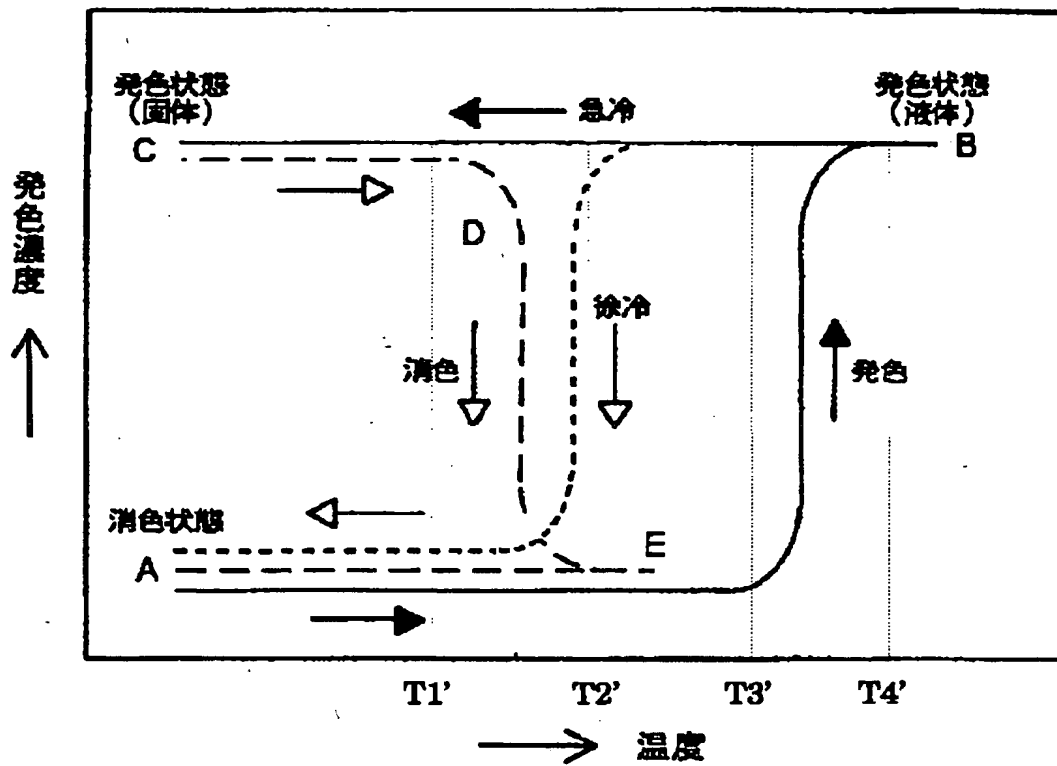
本実施例における消去安定性評価に使用する市松模様の図である。

【書類名】 図面

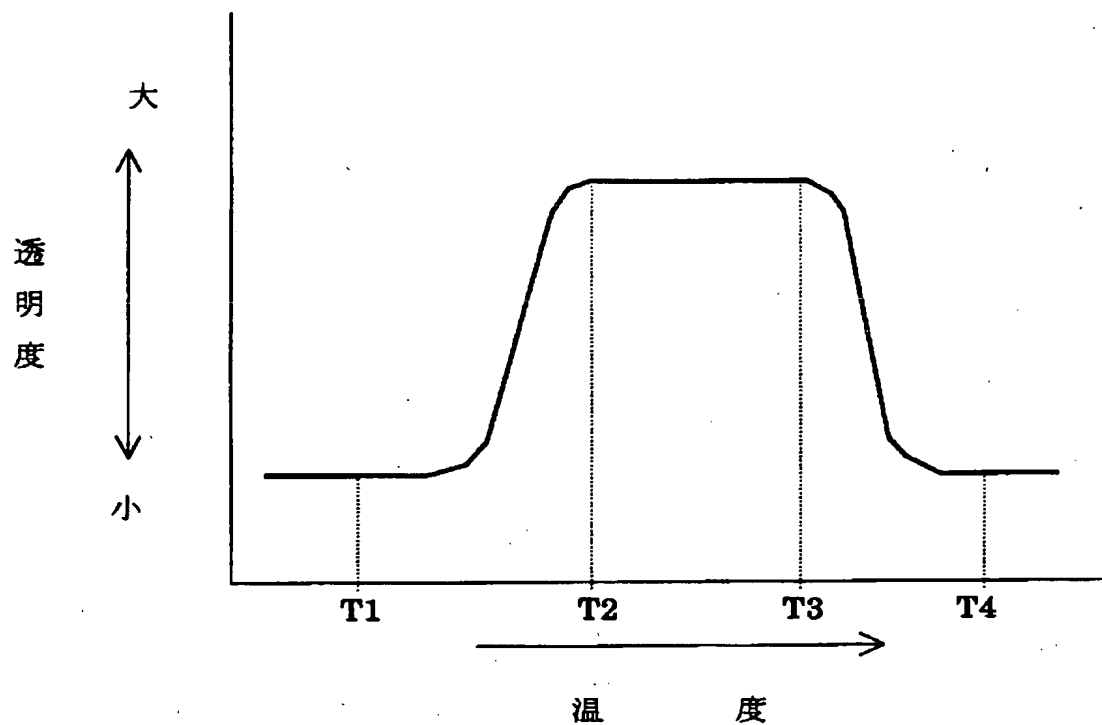
【図 1】



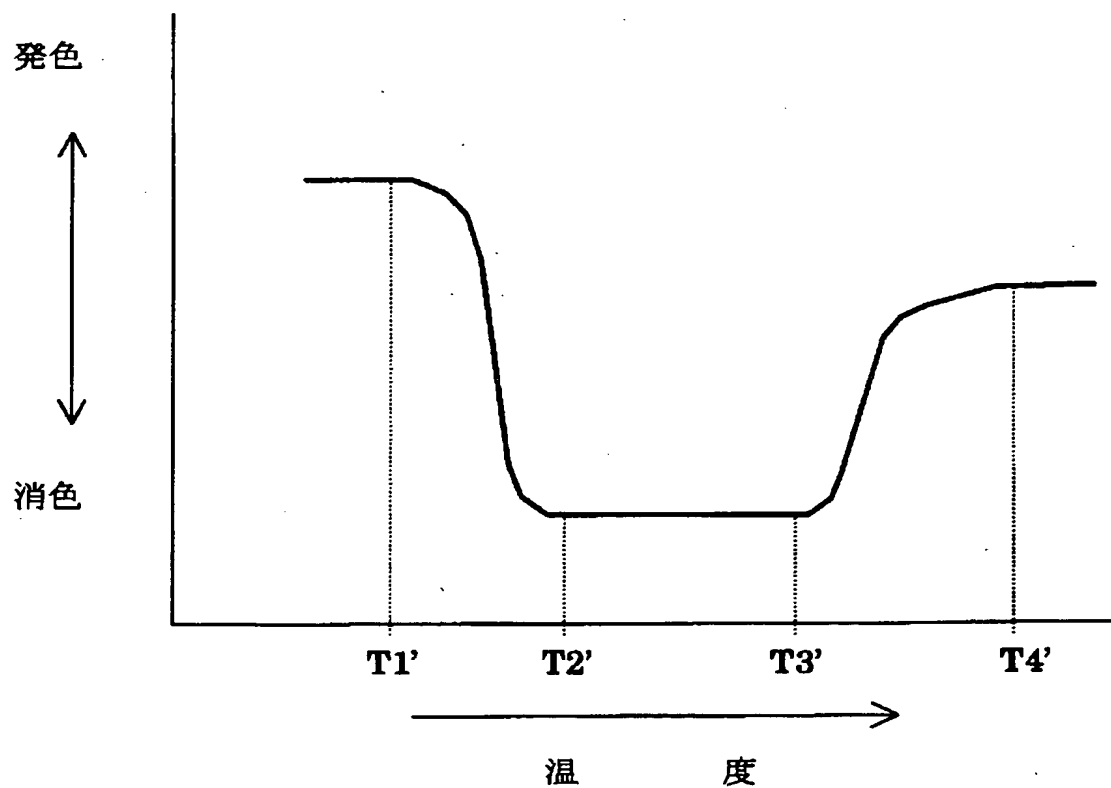
【図 2】



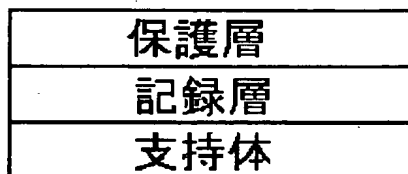
【図 3】



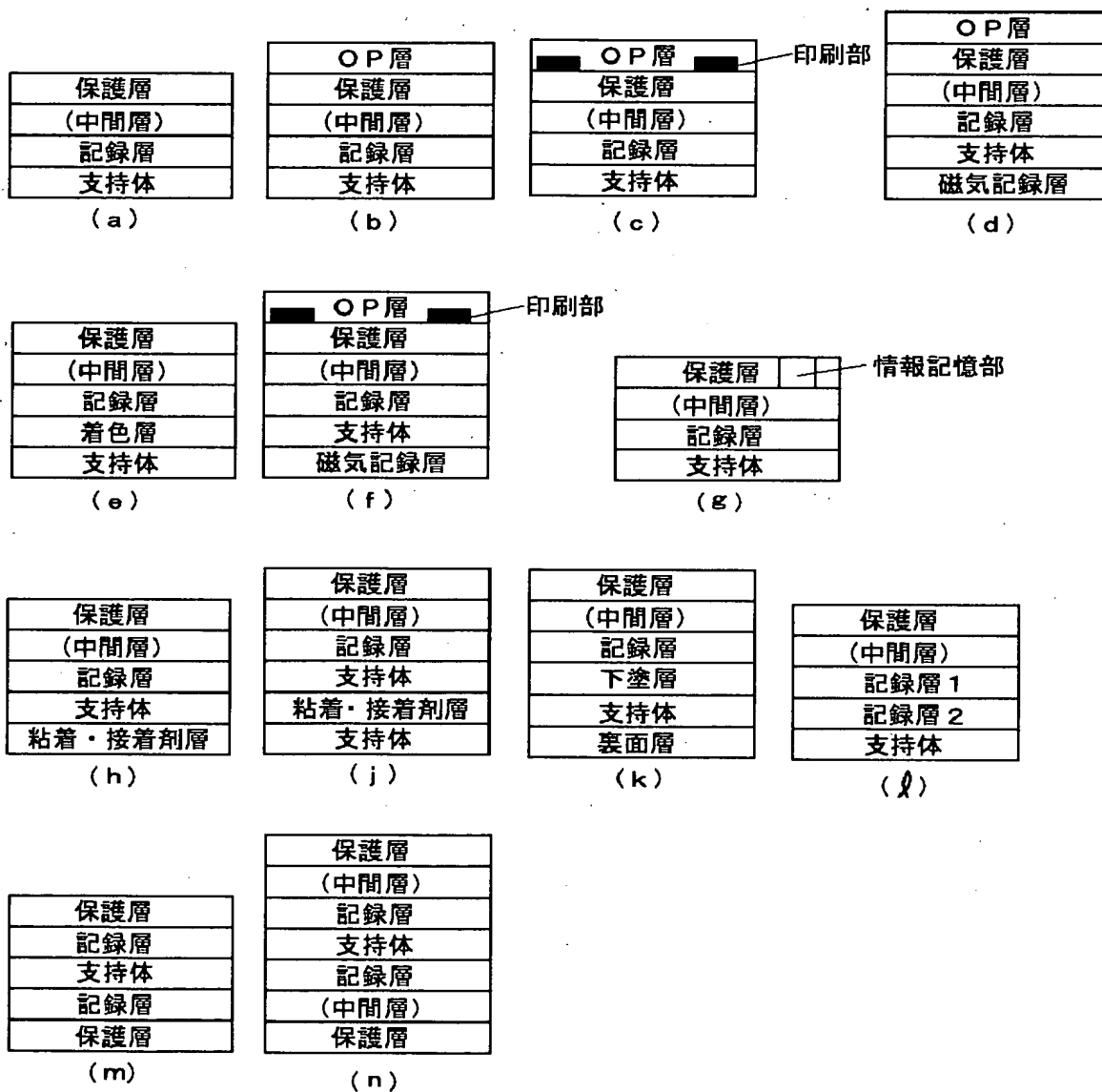
【図 4】



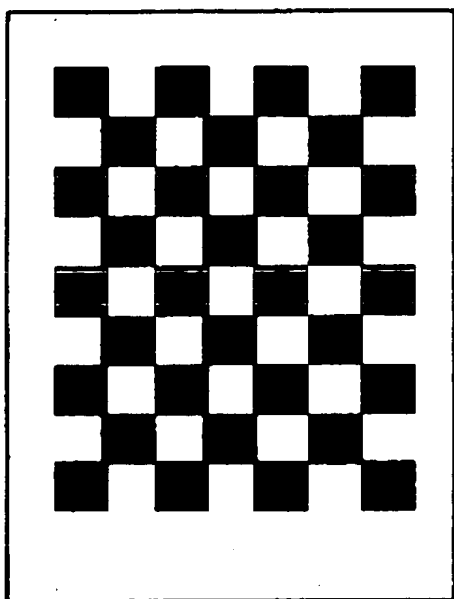
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サーマルヘッドマッチング性に優れ、消去残りが少なく安定した消去性を実現し、且つ保存性に優れた可逆性感熱記録媒体を提供すること。

【解決手段】 支持体上に少なくとも第2の特定温度以上で、第2の特定温度よりも高い第3の特定温度以下に加熱した後、第2の特定温度より低く常温より高い第1の特定温度以下まで冷却することで第1の色の状態となり、第3の特定温度よりも高い第4の特定温度以上に加熱した後、第1の特定温度以下にすることで第2の色の状態となる可逆性感熱記録層と表面粗さ（Rz）が1.2 μ m以上の保護層を設けた可逆性感熱記録媒体であって、該保護層中に融点が第1の特定温度以上第2の特定温度以下である滑剤を少なくとも1種含有していることを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

【選択図】 図5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー